ert

itt-

rch,

erte

Zu-

Si,

der:

wei-

htet

# DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XV.

## I. Ueber das Verh ültniss der Quercontraction zur L ängsdilatation bei St üben von isotropem Glas; von W. Voigt.

Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Quercontraction und Längsdilatation eines isotropen cylindrischen, parallel seiner Axe einer Zugkraft unterworfenen Körpers ist der Gegenstand vielfältiger Untersuchungen gewesen, weil sein Zahlenwerth eine theoretische Wichtigkeit besitzt. Die Theorien Navier's-1) und Poisson's 2), die von speciellen Hypothesen über die Ursachen der elastischen Erscheinungen ausgehen, ergeben denselben bekanntlich für alle Substanzen = 1/4, während die Cauchy's 3), Clebsch's 4) und Kirchhoff's 5), welche dergleichen nicht benutzen, ihm keinen allgemeingültigen Werth ertheilen.

Gegen eine Reihe älterer Beobachtungen zu seiner Bestimmung sind hinsichtlich der angewandten Methoden schon früher Bedenken erhoben worden,—noch schwerer wiegende gelten fast allgemein hinsichtlich des als isotrop benutzten Materiales. Gezogene Stäbe oder Röhren von Metallen oder Glas sind unzweifelhaft nicht in allen Richtungen von gleicher Elasticität. Aus letzterem Grunde zumal ist den zahlreichen Messungen Wertheim's beine entscheidende Bedeutung beizulegen; weniger deshalb, dass vermuthlich die

<sup>1)</sup> Navier, Mém. de l'Acad. 7. p. 375. 1827.

<sup>2)</sup> Poisson, Mém. de l'Acad. 8. p. 357. 1829.

Cauchy, Exercises de Mathematiques 3. p. 167 u. f., vgl. dagegen
 p. 213 u. f.

<sup>4)</sup> Clebsch, Theorie der Elasticität.

<sup>5)</sup> Kirchhoff, Mechanik, 27. Vorlesung.

Wertheim, Ann. de chim. et de chim. (3) 19. p. 137. 28. p. 52.
 p. 202.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XV.

Bedingung vollständiger Elasticität nicht erfüllt gewesen ist.

Die neuesten Beobachtungen sind von Kirchhoff<sup>1</sup>). Okatow2) und Schneebeli3) an Stäben von Stahl angestellt, sowie von Cornu<sup>4</sup>) an Spiegelglasstreifen nach einer sehr geistreichen, wenn auch wohl nicht sehr genauen Methode. Aber auch sie führen nicht den experimentellen Nachweis, dass die benutzten Körper wirklich isotrop gewesen sind; Kirchhoff spricht sogar seinen Zweifel in dieser Richtung aus 1), und ich kann nicht finden, dass durch die Okatow'schen Beobachtungen ein genügender Beweis seiner Grundlosigkeit erbracht ist; sind ja doch von allen mitgetheilten Zahlen nur zwei in dieser Hinsicht verwerthbar, und beziehen sich diese überdies auf Stäbe von immerhin wenig verschiedenem Durchmesser (2,05 und 2,75 Linien). Hr. Cornu endlich gibt zwar an, "dass Glas die einzige isotrope Substanz ist, deren Homogenität man ihrer Durchsichtigkeit wegen auf optischem Wege prüfen kann", theilt aber nicht mit, wie er diese Prüfung vorgenommen hat, und worauf sich die zu Grunde liegende Annahme stützt, dass jede Inhomogenität, die auf die Biegung des Streifens influirt, sich optisch merklich machen müsste. Abgesehen nämlich von der Frage nach der Empfindlichkeit der optischen Methode an sich, ist ja z. B. klar, dass alle Inhomogenitäten, die in zur äusseren Fläche parallelen Schichten constant sind, die Normale einer Spiegelglasplatte zur optischen Axe werden lassen und demnach im polarisirten Licht bei senkrechtem Einfall keine Wirkung äussern können.

Aus diesen Gründen hielt ich es für geboten, da in der That ein Mittel vorhanden ist, die Isotropie einer Substanz mit einer der Genauigkeit der anzustellenden Beobachtungen entsprechenden Sicherheit nachzuweisen, die Untersuchung

<sup>1)</sup> Kirchhoff, Pogg. Ann. 108. p. 369. 1859.

<sup>2)</sup> Okatow, Pogg. Ann. 119. p. 11. 1863.

<sup>3)</sup> Schneebeli, Pogg. Ann. 140. p. 598. 1870.

<sup>4)</sup> Cornu, Compt. rend. 69. p. 333, 1869.

<sup>5)</sup> Kirchhoff, l. c. p. 391.

von neuem aufzunehmen. Eine erste Reihe von Resultaten erlaube ich mir im Folgenden mitzutheilen.

ewe-

off1).

inge-

einer

Me-

ellen

ge-

el in

lurch

eweis

allen

erth-

mer-

nien).

nzige

urch-

theilt

hat.

tützt,

eifens

sehen

opti-

omo-

chten

opti-

Licht

n der

stanz

ungen

chung

n.

Die Beobachtungen sind an Glasstäbchen (von Steeg und Reuter in Homburg aus Spiegelglasplatten ausgeschnitten) angestellt und bestimmen deren Biegungs- und Torsionscoëfficienten. Da der Drillungswinkel eines rechteckigen Prismas aus einer anisotropen Substanz von dem elastischen Verhalten derselben parallel der Breiten- und Dickenrichtung in verschiedener Weise abhängig ist, so ist es möglich, die Isotropie des benutzten Mittels zu prüfen, indem man die Prismen für die Beobachtung mit ihren Seitenflächen in verschiedener Orientirung aus dem benutzten Körper ausschneidet. Da die Normale einer Spiegelglasplatte mit grosser Sicherheit als die Symmetrieaxe des Materiales in elastischer Hinsicht angesehen werden kann, so ist der grösste Einfluss einer Inhomogenität zu erwarten, wenn man Prismen von recht verschiedenen Querdimensionen benutzt, die entweder die Breit- oder die Schmalseite parallel der Ebene der Platten haben. Nach diesem Grundsatze sind die benutzten Stäbchen hergestellt.

Die Methode der Beobachtung der Biegungen, sowie die Formeln für die Berechnung der Resultate sind dieselben, die ich bereits früher¹) mitgetheilt habe.²) Die Drillungen sind ebenfalls in der l. c. p. 181 beschriebenen Methode beobachtet3), aber zur Berechnung nicht mehr die Cauchy-Neumann'sche Formel benutzt worden, da dieselbe, wie ich zeigen werde, die Abhängigkeit von den Dimensionen der Prismen unrichtig gibt, sondern die von Saint-Venant4) abgeleitete. Da eine exacte Prüfung derselben bisher noch fehlte (die l. c. p. 403 und 405 mitgetheilten Beobachtungen stimmen zum Theil nur wenig überein), habe ich nebenbei eine solche zu liefern versucht und darum Prismen von sehr verschiedenem Verhältniss

<sup>1)</sup> W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 10 u. 13. 1876.

<sup>2)</sup> Vgl. Klang, Wied. Ann. 12. p. 323. 1881.

<sup>3)</sup> In jener Arbeit ist in den vier Formeln p. 196 die Zahl 4 im Nenner zu streichen.

<sup>4)</sup> Saint-Venant, Mém. des Savants étrangers. 14. p. 370. 1856.

der Querdimensionen (1/1 bis 1/11) und auch verschiedenen Längen benutzt.

a

r

S

d

C

I

il

a

fo

a

W

d

re

G

tı

tl

is

T

g

al

ei

de

ge

in

80

g

la

Die grösste Schwierigkeit bietet die Bestimmung der Querdimensionen der Stäbchen, die bei der Berechnung des Verhältnisses von Quercontraction und Längsdilatation nur theilweise herausfallen. Die Messung geschah mittelst einer Mikrometertheilmaschine, deren Schraube eine Ganghöhe von fast genau 0,5 mm besitzt; auf ihren Schlitten wurde das Stäbchen gegen einen festen Widerhalt gelegt und mittelst der Schraube gegen einen Fühlhebel geschoben; eine Verschiebung um 0,003 mm liess die Luftblase der Wasserwage um 1 mm wandern. So konnte der einzelnen Beobachtung leicht eine Genauigkeit von 0,001 mm gegeben werden. Die Messungen wurden in gleichen Abständen längs des Stäbchens wiederholt, und von solchen Reihen zwei bis vier längs paralleler, gleich abstehender Geraden über das ganze Stäbchen hinweg bestimmt, sodass die dicksten Stäbchen an  $2 \times 5$ , die dünnsten an  $4 \times 9$  Stellen und zwar wiederholt gemessen wurden. Es zeigten sich dabei solche Unregelmässigkeiten der Gestalt1), dass es nicht möglich war, aus allen Beobachtungen die mittlere Dicke auf mehr als den tausendsten Theil sicher zu bestimmen. Auch die Unsicherheit der Messung der Stäbchenlängen hat die Genauigkeit der einzelnen Coëfficientenbestimmung den dreihundertsten Theil ihres Werthes nicht übersteigen lassen.

Die Beobachtungen von Biegung und Drillung sind nicht sämmtlich bei gleicher Temperatur angestellt, ich habe mich aber überzeugt, dass innerhalb 10 bis 20° C. beide Erscheinungen fast vollständig von der Temperatur unabhängig waren.

#### T

Das Material für die erste Reihe von Beobachtungen ist aus einer ca. 50 mm dicken Platte grünlichen Glases vom specifischen Gewicht 2,540 (Brechungsverhältniss = 1,55) angefertigt, die trotz ihrer bedeutenden Dicke im polarisirten Lichte keinerlei Farbenerscheinungen zeigt. Ich verdanke

<sup>1)</sup> Offenbar von der Politur auf weicher Unterlage herrührend.

sie Hrn. Geh. Rath Neumann, der mir Guinaud in Paris als muthmasslichen Verfertiger genannt hat.

en

er

les

ur

ner

on

las

lst

er-

ige

ing

Die

äb-

ngs

äb-

an

olt

gel-

aus

den

neit

der

heil

icht

nich

hei-

ren.

aus

eci-

nge-

rten

nke

Die Platte zeigt beim Durchblick in der Richtung senkrecht zur Normalen leichte Schlieren, die auch in den fertigen Stäbchen bei einiger Aufmerksamkeit zu erkennen sind und durch ihre Gestalt gestatten, die Tiefe, in welcher sich die Stäbchen ursprünglich in der Platte befunden haben, zu bestimmen.

In der folgenden Tabelle wird von einem jeden zunächst ausführlich die Dimensionenbestimmung angegeben (D die Dicke, B die Breite, L der in Rechnung zu ziehende Theil ihrer Länge), und zwar sowohl die einzelnen Beobachtungen als der aus ihnen für das betreffende Stück seiner Länge folgende Mittelwerth, bei dessen Berechnung Beobachtungen an den beiden Enden nur die Hälfte des Einflusses ertheilt worden ist, den jede andere Richtung hat; die Einheiten sind das Millimeter. Die Zahl y bezeichnet den früher 1) berechneten Werth der Correction wegen der Abweichung der Gestalt von der prismatischen. Weiter sind die Beobachtungen der Biegungen η mitgetheilt, und zwar in Trommeltheilen der Mikrometerschraube (= 1/1009 mm), jede einzelne ist das Resultat dreier Einstellungen, die im Maximum einen Trommeltheil voneinander differirten. Alle sind bei der gleichen, in Grammen angegebenen Belastung P beobachtet, aber bei zwei verschiedenen Lagen des Stäbchens (durch eine Drehung um eine horizontale Axe um 180° verschieden), und ist bei jeder Lage die Messung an einer Reihe so gewählter Stellen der Mikrometerschraube vorgenommen, dass im arithmetischen Mittel der Resultate deren Fehler verschwinden. Die in einer Horizontalreihe nebeneinander gestellten Zahlenwerthe n sind noch mit dem Fehler der Schraube behaftet, können also nicht gleich sein. n ist die berechnete Biegung für 1 g Belastung.

Aus allen diesen Daten folgt der Elasticitäts- oder Biegungscoëfficient, in Grammen ausgedrückt, nach der Formel:

$$E = \frac{L}{4\eta_1 B D^3} (1 + \gamma).$$

<sup>1)</sup> W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 10. 1876.

Drittens finden sich die Drillingsbeobachtungen angegeben, und zwar zunächst die Ablesungen auf der Scala o in Millimetern bei einer Drehung der linken und der rechten Rolle des Apparates (l.R. und r.R.); eine jede Angabe stellt das Mittel aus drei selbständigen Beobachtungen dar, die nur selten um 0,5 mm differirten, und gibt die Differenz der Verschiebungen der Bilder des beweglichen und sogenannten festen Spiegels. on bezeichnet den ursprünglichen Stand des beweglichen Spiegels bezogen auf den Mittelpunkt der Scala. o gibt ein Maass für die Einwirkung der Reibung (die durch die angewandte 1) Methode übrigens vollständig eliminirt worden ist), indem es die mittlere Differenz zweier Ablesungen darstellt, die man erhält, wenn man die einer gegebenen Belastung entsprechende Drehung einmal von einer grösseren Belastung absteigend und darnach von einer kleineren ansteigend beobachtet; sie ist ausser vom Zustande des Apparates besonders von der Dicke und Widerstandsfähigkeit des benutzten Stäbchens abhängig, bei den dünnsten begreiflicherweise sehr gross. Aus den für die Belastung durch die Schale (Sa) und ausserdem durch Sa + P, Sa + 2P angegebenen Werthen  $\sigma$ , aus  $\sigma_0$  und der Entfernung der Spiegel von der Scala = 2864 mm bestimmt sich dann nach der Methode der kleinsten Quadrate 7, der Drehungswinkel für 1 g Belastung. Nimmt man hinzu den mittleren Werth des Radius der beiden Rollen des Torsionsapparates R = 38.10, so bestimmen die zuvor angeführten Zahlenwerthe den Torsionscoëfficienten nach der Formel Saint Venant's folgendermassen:

B

$$T = \frac{RL}{\imath_1 B D^{\sharp} \left( \frac{1}{3} - \frac{D}{B} \cdot \frac{\lambda}{16} \right)},$$

worin  $\lambda$ , ein vom Verhältniss B/D abhängiger Zahlenwerth, aus den von Saint Venant 1. c. p. 559 gegebenen Tafeln entnommen und bei jedem Stäbchen angegeben ist.

Die beiden ersten Stäbchen sind mit ihren Schmalseiten parallel der Ebene der Platte geschnitten, und zwar aus den Schichten, die unmittelbar den ursprünglichen Oberflächen anlagen.

<sup>1)</sup> Vgl. W. Voigt, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 189. 1875.

## Stäbchen I.

#### Stäbchen II.

 $\tau_1 = 0,000\,5004$   $T = 2635000 \,\mathrm{g}.$ 

geσ ch-

ar, enz ge-

nen nkt leioll-

enz die mal ach

ser and bei die Sa

Intsich der

den onsrten

mel

rth,

feln

paichgen.

Die folgenden zwei Stäbchen sind in derselben Orientirung wie I und II, aber mitten aus der Dicke der Platte herausgeschnitten. Das letztere gilt von allen folgenden.

I

E

### Stäbchen III.

wiederholt L=48.5:

 $\tau_1 = 0,000\,5040$ 

 $T = 2672000 \, \mathrm{g}$ .

wiederholt L = 24,65, B = 5,172, D = 0,954.

r. R.  $\sigma = 16,5$ ; 53,0; 90,0  $\sigma_0 = +12$   $\varrho = 0,9$ l. R.  $\sigma = 16,3$ ; 53,0; 89,6  $\sigma_0 = +89$   $\varrho = 0,9$  $\tau_1 = 0,000\ 2563$  T = 5

T = 2675000 g.

# Stäbchen IV.

Dimensionen:  $D = 1 - \frac{\delta}{800}$ ,  $B = 5 + \frac{\beta}{800}$ . 33 84 86 41 34 35 88 49  $\delta = \begin{cases} 33 & 33 \\ 34 & 34 \end{cases}$ 

Biegungen: L = 64.1; B = 5.171; D = 0.951 $\vartheta = 13.7^{\circ}; \quad P = 100; \quad \gamma = -0.0055$ 

1. Lage.  $\eta = 228,3$  227,9 228,9 229,9 228,9 227,7 228,8 229,5 2. Lage.  $\eta = 229,7$  229,4 228,6 229,0 229,5 229,6 228,7 228,9

 $\eta_1 = 2,290$  $E = 6460000 \, \mathrm{g}$ .

Drillungen: L = 46,75; B = 5,166; D = 0,952.  $\vartheta = 13^{\circ}(?); P = 25;$  $\lambda = 3,361.$ 

wiederholt: L = 25,75

 $\tau_1 = 0,000\,269t$   $T = 2677000 \,\mathrm{g}$ .

Stäbchen V liegt mit der Breitseite der Ebene der Platte parallel und ca. 8 mm von deren freier Oberfläche.

### Stäbchen V.

Dimensionen:  $D=1-\frac{\delta}{800}$ ,  $B=5+\frac{\beta}{800}$ .  $\delta = \left\{ \begin{array}{ccccc} 22 & 16 & 9 & 8 & 9 \\ 22 & 15 & 9 & 8 & 9 \end{array} \right\}$ 1 22 24 25 24 20 1 24 26 25 22 1

00 g.

00 g.

10 g. entte 1.

00 g.

00 g.

D

E

D

E

Stäbchen VI, von fast quadratischem Querschnitt, zeigte eine Abweichung von ca.  $3^{\circ}$  von der rechtwinkligen Form; es ist demgemäss der Biegung gar nicht ausgesetzt worden. Die Drillung ergab, wenn man diesen Fehler ignorirte, T=2,71, und wenn man seinen elastischen Widerstand gleich dem eines rechteckigen Prismas von gleicher Fläche setzt (was jedenfalls T immer noch zu gross erscheinen lässt) T=2,69.

#### Stäbchen VII.

 $\eta_1 = 0.768$ 

 $E = 6480000 \, \text{g}.$ 

0 g.

0 g.

itt,

en

tzt

ler erereiDie folgenden Stäbchen haben die Breitseiten der Ebene der Platte parallel.

#### Stäbchen VIII.

Dimensionen: 
$$D=0.5+\frac{\delta}{800}, \quad B=6-\frac{\beta}{800}$$
.
$$\delta = \begin{cases} 10 & 7.5 & 6 & 5.5 & 5.5 & 5.5 & 4.5 & 3.5 & 1.5 \\ 9.3 & 8.3 & 5 & 4.3 & 4.3 & 4.3 & 2.5 & 1 & -1.5 \\ 9 & 7 & 4.5 & 4 & 4 & 3 & 2 & 0.5 & -0.5 \\ 9 & 7 & 5 & 3.5 & 3.5 & 2.5 & 1 & -1.5 & -3.5 \end{cases}$$

$$\beta = \begin{cases} 2 & 1 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & 0 & 1 & 4 & 5 \end{cases}$$
Biegungen:  $L=72; \quad B=5.998; \quad D=0.5051$ 

$$\theta=13^{\circ}; \quad P=25; \quad \gamma=-0.0001$$
1. Lage.  $\eta=471.4$  471.2
471.0 471.0
2. Lage.  $\eta=469.8$  470.1
470.2 469.7
$$\eta_1=18.82 \qquad E=6470000 \text{ g.}$$
Drillungen.  $L=48.3; \quad B=5.999; \quad D=0.5050.$ 

$$\theta=12; \quad P=5 \qquad \lambda=3.361.$$
1. R.  $\sigma=88.5; \quad 165.6; \quad 243.6 \qquad \sigma_0=-116 \qquad \varrho=6.0.$ 

$$r. R. \quad \sigma=89.2; \quad 168.1; \quad 247.8 \qquad \sigma_0=+169 \qquad \varrho=7.0.$$

$$r_1=0.002.734 \qquad T=2665000 \text{ g.}$$

#### Stäbchen IX.

**e**1

k

SI

e

1

$$\beta = \begin{cases} 7 & 0 & 1 & 1 & 7 \\ 5 & 0 & 1 & 1 & 7 \end{cases}$$
 Biegungen:  $L = 72$ ;  $B = 5,997$ ;  $D = 0,5059$ .  $\theta = 12,3^{\circ}$ ;  $P = 25$ ;  $q = -0,0019$ .

1. Lage.  $\eta = 466,1$   $465,3$   $466,5$   $465,0$ 
2. Lage.  $\eta = 464,1$   $465,5$   $464,0$   $465,4$   $\eta_1 = 18,61$   $E = 6490000^{\circ}$ ) g.

Wiederholt.  $L = 68$ ;  $\theta = 13^{\circ}$ .

1. Lage.  $\eta = 393,6$   $393,3$   $393,5$   $2$ . Lage.  $\eta = 393,4$   $393,5$   $393,2$   $393,6$   $393,2$   $39$ 

Ueberblickt man die Beobachtungsresultate, so ergibt sich Folgendes:

- Die den ursprünglichen ebenen Begrenzungen der dicken Platte anliegenden Schichten sind in anderem Zustand der Elasticität als die in grösserer Tiefe liegenden, denn die Werthe E und T sind für die Stäbchen I und II merklich kleiner als alle übrigen.
- 2) Von einer Tiese von ca. 6 mm ab zeigt sich das Glas als sehr vollkommen isotrop, denn die Werthe von *T*, die an den Stäbchen III und IV erhalten sind, deren Schmalseiten der Platte parallel waren, nämlich:

$$T_{III} = 2,670$$
  $T_{IV} = 2,665$   $2,672$   $2,675$ 

ergeben im Mittel 2,672, die mit V, VIII und IX erhaltenen nämlich:

Bei dieser Beobachtung ist das Stäbehen wahrscheinlich durch ein Klemmen an den Unterstützungsstellen an der Bewegung gehindert gewesen.

$$T_V = 2,680$$
  $T_{VIII} = 2,665$   $T_{IX} = 2,660$ 

ergeben als Mittelwerth 2,66s, also fast genau dasselbe; damit stimmt auch genügend der Werth  $T_{VII} = 2,665$ .

3) Die Saint-Venant'sche Formel stellt die Abhängigkeit des Drillungswinkels von den Dimensionen der Prismen mit grosser Genauigkeit dar. Ordnet man nämlich die Resultate nach dem Verhältniss der Querdimensionen B:D, soergibt sich:

1) g.

00 g.

00 g.

gibt

der Zu-

len,

II

las

·die

al-

lte-

ein

ge-

also jedenfalls nicht ein consequentes Wachsen oder Abnehmen von T mit B/D.

4. Dagegen wird die Cauchy'sche Formel für den Drillungswinkel, nach welcher:

$$T = \frac{3 L (B^{2} + D^{2}) R}{\tau_{1} B^{3} D^{3}}$$

sein sollte, durch die vorstehenden Beobachtungen widerlegt; es fände sich nämlich hiernach:

für 
$$B: D=1,026 = 5,1$$
 bis  $5,4 = 11,9$   
 $T_{VII} = 2,252$   $T_{III} = 2,445$   $T_{VIII} = 2,542$   
 $T_{IV} = 2,442$   $T_{IX} = 2,538$   
 $T_{V} = 2,447$ 

5) Um zu entscheiden, ob die benutzten Stäbchen hinreichend lang im Verhältniss zu ihrem Querschnitt waren,
um die Anwendung der Saint-Venant'schen Formel zu gestatten—die bekanntlich die Länge so gross voraussetzt, dassdie Drillung nicht von der Art der Vertheilung der
wirkenden Kräfte auf den Endquerschnitten, sondern nur
von ihrem gesammten Drehungsmoment abhängig ist —,
sind die Stäbchen III und IV bei verschiedener Entfernung
der Spiegelklemmen, d. h. verschiedener Länge des beobachteten Theiles benutzt. Die gefundenen Werthe:

für 
$$L = 48$$
 mm 25 mm ca.  
 $T_{III} = 2,671$  = 2,675  
 $T_{IIV} = 2,665$  = 2,677

zeigen hinreichende Uebereinstimmung.

di

fi

di

st

80

u

g

B

S

I

F

6) Die Elasticitätsconstanten des benutzten Glases bestimmen sich, wenn ich den Beobachtungen III, IV und V doppeltes Gewicht beilege, da sie unter den günstigsten Umständen gemacht sind — nämlich die Dicken mit derselben Genauigkeit bestimmbar wie die Biegungen — hingegen die aus den unter 1) erwähnten Gründen I und II ausschliesse:

$$E = 6.480000 \text{ g};$$
  $T = 2.671000 \text{ g}.$ 

Der wahrscheinliche Fehler ist resp. 3 und 2 Einheiten der 3. Decimale. Da:

$$E = \frac{\mu (2\mu + 3\lambda)}{\mu + \lambda}, \qquad T = \mu$$

ist, so folgt hieraus:

$$\mu = 2,671000 \text{ g}, \qquad \lambda = 1,883000 \text{ g}.$$

7) Was endlich das Verhältniss  $\mu:\lambda$  und das der Quercontraction zur Längsdilatation betrifft, so bestimmen sich diese mit etwas grösserer Genauigkeit als  $\mu$  und  $\lambda$  selbst. Denn die Unsicherheit der Dimensions bestimmung fällt in dem Verhältniss E/T zum Theil hinweg. Es findet sich:

und aus den letzten sechs der Mittelwerth (wobei III, IV, V zweifach berücksichtigt sind):

$$E/T = 2,426$$

mit dem wahrscheinlichen Fehler von noch nicht 2 Einheiten der letzten Ziffer. Und hieraus endlich:

$$\mu = \lambda.1,348$$
, und  $\alpha = \frac{\lambda}{2(\mu + \lambda)} = 0,213$ ;  $\frac{1}{\alpha} = 4,695$ ;

also wird für Glas, abweichend von den für Stahl und Messing erhaltenen Resultaten,  $1/\alpha$  erheblich grösser als 4.

#### II.

Die Stäbchen für die zweite Reihe der Beobachtungen sind aus weissem rheinischen Spiegelglas (spec. Gew. = 2,56, Brechungsexponent = 1,53) gefertigt. Es war ursprünglich meine Absicht, sie zu benutzen, um eine Vorstellung von der Verschiedenheit der Elasticität zu erhalten, die sich bei

be-

V

Jm-

Ge-

aus

der

ier-

bst.

in

X

36

IV,

ten

es-

gen

56,

ich on

bei

dünnen Platten parallel und senkrecht zur Normale finden muss; indessen hatte der Verfertiger der Stäbchen die Platte so dick gewählt (ca. 8 mm), dass bei der Herstellung der Stäbchen ca. 1½ mm auf beiden Seiten abgeschliffen werden musste; demzufolge ist kein Einfluss der ursprünglichen oberflächlichen Anisotropie mehr merklich geblieben. Die Beobachtungen geben also das fragliche Verhältniss für einen weiteren, erwiesenermassen nahe isotropen Körper.

Zu den folgenden Tafeln ist nur zu bemerken, dass die Stäbchen der Gattungen A mit ihrer Schmalseite, B hingegen mit ihrer Breitseite der ursprünglichen Oberfläche der Spiegelglasplatte parallel ausgeschnitten sind, im übrigen entsprechen sie genau den obigen.

#### Stäbchen AI.

#### Stäbchen AII.

Dimensionen: 
$$D = 1 - \frac{\delta}{800}$$
,  $B = 5 + \frac{\beta}{800}$ .  
 $\delta = \begin{cases} 9 & 4 & 3 & 7 & 18 \\ 8 & 4 & 4 & 8 & 18 \end{cases}$ 

dasselbe nahe den Rändern gemessen:

Biegungen: 
$$L=62;$$
  $B=5,032;$   $D=0,991,$   $\delta=13^{\circ};$   $P=100;$   $\gamma=-0,0084.$ 

1. Lage. 
$$\eta = 165,5$$
  $166,5$   $166,2$   $165,5$   $166,1$   $166,2$ 

$$\eta = 1,659$$
  $E = 7340000 \text{ g}.$ 

Bie

Dr

len

Zi

fer

Di Re

in

ns

CO

1

u

Drillungen: 
$$L = 43.5$$
;  $B = 5.034$ ;  $D = 0.994$ .  
 $\delta = 13^{\circ}$ ;  $P = 25$ ;  $\lambda = 3.361$ .

## Stäbchen BI.

Dimensionen: 
$$D = 1 - \frac{\delta}{800}$$
,  $B = 5 + \frac{\beta}{800}$ .

$$\delta = \left\{ \begin{array}{cccc} 9 & 7 & 10 & 18 & 28 \\ 8 & 8 & 10 & 17 & 27 \end{array} \right\}$$

$$\beta = \left\{ \begin{array}{ccccc} 18 & 21 & 22 & 22 & 20 \\ 20 & 21 & 23 & 23 & 22 \end{array} \right\}$$

Biegungen: 
$$L = 62$$
;  $B = 5,027$ ;  $D = 0,983$ .  $\vartheta = 11^{\circ}$ ;  $P = 100$ ;  $\gamma = -0,0065$ .

1. Lage. 
$$\eta = 169,4$$
 170,3 170,5 169,6 170,2 170,6

2. Lage. 
$$\eta = 170.0$$
 170.9 170.6 170.2 170.7 170.5

$$E = 7350000 \text{ g}.$$

Drillungen: 
$$L = 45.9$$
;  $B = 5.028$ ;  $D = 0.985$ .  $9 = 12^{\circ}$ ;  $P = 25$ ;  $\lambda = 3.361$ .

r. R. 
$$\sigma = 11.2$$
; 68,2; 125,5  $\sigma_0 = +154$   $\rho = 4.0$ .  
l. R.  $\sigma = 12.7$ ; 69,2; 126,1  $\sigma_0 = +40$   $\rho = 1.2$ .  
 $r_1 = 0.0003956$   $T = 3040000 g$ .

#### Stäbchen BII.

$$\beta = \left\{ \begin{array}{lll} 22 & 26 & 25 & 23 & 22 \\ 22 & 25 & 25 & 24 & 20 \end{array} \right\}$$
 Biegungen.  $L = 62$ ;  $B = 5,030$ ;  $D = 0,989$ .  $\theta = 13^\circ$ ;  $P = 100$ ;  $\eta = -0,0080$ .

1. Lage.  $\eta = 165,4$   $166,2$   $166,1$   $165,6$   $166,4$   $165,7$ 
2. Lage.  $\eta = 165,9$   $167,1$   $167,4$   $166,2$   $166,9$   $167,5$   $\eta_1 = 1,664$   $E = 7365000$  g. Drillungen.  $L = 47,20$ ;  $B = 5,031$ ;  $D = 0,991$ .  $\theta = 12^\circ$ ;  $P = 25$ ;  $\lambda = 3,361$ . r. R.  $\theta = 12,4$ ;  $\theta = 9,3$ ;  $\theta = 12,6$ ;  $\theta = 12,5$ ;  $\theta$ 

Die vorstehenden Beobachtungen ergeben folgende Zahlenresultate:

$$E = 7358000 \text{ g.}$$
  $T = 3044000 \text{ g}$  — wahrscheinlicher Fehler resp. 1,5 und 1 in der letzten Ziffer —  $\lambda = 2177000 \text{ g}$   $\mu = 3044000 \text{ g}$ , ferner:  $E/T = 2,417$   $\mu = \lambda \cdot 1,398$   $\alpha = \frac{\lambda}{2(\mu + \lambda)} = 0,2085$ .

Die letzteren Werthe stimmen ziemlich mit den in der ersten Reihe erhaltenen überein, trotzdem E und T für beide Glassorten erheblich abweichen.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung sind folgende:

- 1) Spiegelglasplatten von ca. 8 mm Dicke an scheinen im Inneren sehr nahe isotrop zu sein.
- 2) Die Drillung eines isotropen Prismas erfolgt nicht nach der Cauchy'schen, sondern nach der Saint-Venant'schen Formel.
- 3) Für die beiden untersuchten und als sehr nahe isotrop erwiesenen Glassorten hat das Verhältniss von Quercontraction zu Längsdilatation nicht den theoretischen Werth 1/4, sondern einen kleineren, nämlich resp. 0,2130 und und 0,2085.

Königsberg i. Pr., Jan. 1882.

g.

g.

) g.

) g.

de

d

d

T

g

8

## II. Ueber den electrischen Widerstand des Vacuums; von E. Edlund.

§ 1. Die Ansicht, dass das Vacuum ein vollkommener Nichtleiter der Electricität sei, hat sich allgemein geltend gemacht, und vor längerer Zeit angestellte Versuche scheinen auch die Richtigkeit derselben zu bestätigen. Diese Frage ist in mehreren Hinsichten von grösster Wichtigkeit. Die Himmelskörper sind durch einen Raum von einander getrennt, in welchem sich, so viel man weiss, nur Lichtäther vorfindet. Es ist nun allgemein bekannt, dass die Sonnenflecken einen merkwürdigen Einfluss auf das Nordlicht und die magnetischen Verhältnisse der Erde ausüben, oder dass alle diese Phänomene von einer gemeinsamen kosmischen Ursache sich herleiten. Sollte nun der Raum zwischen den Himmelskörpern vollkommen nichtleitend sein, so wäre es schwer zu verstehen, auf welche Weise zwischen diesen Phänomenen eine directe Verbindung stattfinden könnte, denn eine merkbare electrische Inductionswirkung kann sich wohl des grossen Abstandes wegen unmöglich geltend machen, und ebensowenig dürfte man annehmen können, dass die beobachtete Verbindung als eine secundäre Wirkung der Veränderung in der Licht- und Wärmeausstrahlung, die möglicher Weise in der wechselnden Grösse und Anzahl der Sonnenflecken ihren Grund haben kann, zu erklären ist. Dass das Nordlicht durch electrische Ströme verursacht wird, welche, hoch über der Oberfläche der Erde, in der verdünnten Atmosphäre emporsteigen, dürfte nunmehr wohl niemand bezweifeln. Man hat aber zuweilen Nordlichter beobachtet. welche ihren Ursprung aus so bedeutender Höhe über der Erdoberfläche herleiteten, dass daselbst die Luft dünner sein muss, als sie in unseren Laboratorien mit den besten Hülfsmitteln zu erhalten ist. Die verdünnte Luft dort oben muss aber, da sie electrische Ströme durchlässt, leitend sein, wenn auch die Versuche in unseren Laboratorien auf die Annahme hinführen, dass Luft von entsprechender Dichte ein Nichtleiter ms:

ener

tend

inen

rage

Die

ge-

ther

nen-

und

dass

chen

den

e es

ano-

eine

des

und

eob-

Ver-

nög-

der

ist.

vird,

inn-

and

itet,

der

sein

ülfs-

nuss

renn

hme

eiter

der Electricität ist.¹) Könnte die Frage, ob die Electricität zu ihrer Fortpflanzung gewöhnlicher, wägbarer Materie bedarf oder nicht, auf die eine oder die andere zuverlässige Art beantwortet werden, so wäre damit auch die Frage von dem electrischen Widerstande des leeren Raumes entschieden. Unglücklicherweise aber kann man keine absolute Leere herstellen, ausserdem machen sich bei den Versuchen auch mehrere Umstände geltend, welche störend auf die Untersuchung einwirken, wovon die Folgen schwer zu berechnen sind. Wir wollen inzwischen versuchen, durch eine Discusion der Untersuchungen, welche bereits angestellt worden sind, eine Erörterung dieser Frage zu geben.

§ 2. Walsh, Morgan, Paul Erman, Davy und mehrere andere haben durch auf verschiedene Weise angestellte Versuche dargelegt, dass statische Electricität nicht im Stande ist, durch die Torricelli'sche Leere zu dringen, und zu gleichem Resultate gelangte auch Masson bei Anwendung eines starken Ruhmkorff'schen Inductionsapparates. Aber bei allen diesen Versuchen war Quecksilberdampf in der Leere. Um dem zu entgehen, leitete Gassiot durch das luftleer zu machende Gefäss einen Strom von reiner Kohlensäure, bis sich annehmen liess, dass alle Luft aus dem Gefässe entfernt war, worauf er dasselbe verschloss und den grössten Theil der Kohlensäure mittelst einer Luft-

1) Warren de la Rue und H. Müller haben auf Grund ihrer über den Durchgang der Electricität durch verdünnte Luft angestellten Untersuchungen berechnet, dass die Höhe des Nordlichtes über der Erdoberfläche 81 englische Meilen nicht übersteigen kann. Plücker berechnet die grösste Höhe dieses Phänomens zu neun geographischen Meilen.

Dagegen ist Loom is durch Berechnung der beim starken Nordlicht am 28. Aug. 1859 angestellten Beobachtungen zu dem Resultate gekommen, dass dasselbe zwischen 46 und 534, und das Nordlicht vom zweiten des darauffolgenden Septembers zwischen 50 und 495 englischen Meilen über der Oberfläche der Erde belegen war. (Amer. Journ. of sc. and arts. 32. p. 71 u. 318. 1861). Durch Berechnung der bei 28 Nordlichtern angestellten Beobachtungen fand Newton, dass die Höhe, in welcher sich dieselben über der Erdoberfläche befanden, zwischen 33 und 281 englischen Meilen variirte. (Nat. 22. p. 291. 1880). Nach Hansteen soll das Nordlicht vom 7. Jan. 1831 in einer Höhe von 26 geographischen Meilen über der Oberfläche der Erde sichtbar gewesen sein.

sch

St

bla

G

zw

ke

St

in mi

ev

Be

ba P

be

tr

nu be

tie

br

L

de

W

ze

ar

in h

D

de

u

in

pumpe entfernte. Der Rest der Kohlensäure wurde von kaustischem Kali, welches schon voraus in das Gefäss gebracht worden war, absorbirt. Durch ein solches Vacuum versuchte Gassiot vergebens den Strom von einem Inductionsapparat zu leiten. Ein in die Leitung eingesetztes Galvanometer verrieth nicht das geringste Zeichen eines Ausschlages.

Gassiot macht hier auf einen Umstand aufmerksam, der uns von Bedeutung zu sein scheint.¹) Als er den einen der Pole der Inductionsrolle mit einer der eingeschmolzenen Electroden, und den anderen mit einem an der Aussenseite der Röhre befestigtem Stanniolblatte in Verbindung setzte oder auch beide Pole mit je einem an der Aussenseite der Röhre angebrachten Stanniolblatte verband, konnte der Strom des Inductionsapparates nicht zur Entwickelung kommen und wirkte auf die Leere nur durch Influenz. Obgleich die Leere so vollständig war, dass sie den directen Strom vom Inductionsapparat nicht hindurchliess, leuchtete sie doch, sodass man durch Influenz einen Strom in ihr erzeugen konnte.

Gaugain<sup>2</sup>) war nicht im Stande, den Strom eines Ruhm-korff'schen Inductionsapparates durch ein vollständig Torricelli'sches Vacuum zu leiten. Dabei aber machte er eine andere wichtige Beobachtung. Wenn in einer wenig vollständigen Leere zwischen die Electroden eine Scheidewand aus Stanniol gebracht wird, zeigt das electrische Licht durch seine Farbe an, dass die gegen die positive Electrode gekehrte Seite des Stanniolblattes einen negativen, und die nach der negativen Electrode gekehrte Seite derselben einen positiven Pol bildet. Bringt man hierauf eine der Electroden dem Stanniolblatte hinreichend nahe, so wird dasselbe vom Strome mit einem feinen Loche durchbort, durch welches er dann auschliesslich seinen Weg nimmt, und damit hört der polare Zustand des Stanniolblattes auf. Dies beweist, bemerkt Gaugain, dass das Stanniolblatt hierbei nicht aus-

<sup>1)</sup> Mascart, Traité de l'électr. stat. 2. p. 101. 1876.

<sup>2)</sup> Gaugain, Compt. rend. 41. p. 152. 1855.

von

ge-

um luc-

al-

us-

am.

nen

nen

eite

tzte

der

der

ung Ob-

ten

tete

er-

m -

ri-

eine

oll-

and

rch

ge-

die

nen

den

70m

er

der

be-

us-

schliesslich als einfacher Leiter wirkt, denn sonst müsste der Strom zum grössten Theile seinen Weg durch das Stanniolblatt nehmen, welches mit Recht als ein besserer Leiter als das das Loch ausfüllende verdünnte Gas zu betrachten ist. Gaugain schliesst hieraus, dass sich auf der Oberfläche zwischen dem Metalle und dem Gase ein besonderer Widerstand (und wir möchten hinzufügen: oder eine entgegenwirkende electromotorische Kraft) befinden muss, welcher den Strom verhindert, seinen Weg durch das Metall zu nehmen.

Plücker hat ebenfalls eine Beobachtung gemacht, welche in dieser Hinsicht besonderen Aufschluss gibt.1) Durch einige mit eingeschmolzenen Platinelectroden versehene, möglichst evacuirte Geissler'sche Röhren lief der Strom eines Ruhmkorff'schen Apparates anfangs mit einem weisslichen Lichte. Bei Fortsetzung des Versuches jedoch wurde die Entladung bald intermittent und hörte nach einigen Minuten ganz auf. Plücker nimmt an, dass der Sauerstoff der in der Röhre befindlichen unbedeutenden Luftmenge von den Platinelectroden absorbirt worden ist, und das restirende Stickstoffgas nicht im Stande war, die Entladung fortzuführen. Wenn nun die Röhre, von den Platinelectroden isolirt, nahe ihren beiden Enden mit Stanniol belegt und die Pole des Inductionsapparates mit je einem Stanniolblatte in Berührung gebracht wurden, so begann dieselbe wieder mit electrischem Lichte zu leuchten, sodass durch die Ladung und Entladung der Stanniolblätter Inductionsströme in ihr hervorgerufen worden waren. Wurden nach einiger Zeit die eingeschmolzenen Platindrähte wieder mit den Polen des Inductionsapparates in Verbindung gesetzt, so gingen die Entladungen im Anfange durch die Röhre, wurden dann intermittent und hörten schliesslich auf ganz dieselbe Weise auf wie vorher. Diese abwechselnden Versuche konnte man beliebig oft wiederholen. Wenn man das electrische Licht mit einem Magnete untersuchte, so zeigte, wie vorauszusehen, der Inductionsstrom im Rohr eine vor- und rückwärtsgehende Bewegung. Wenn also auch die Luft in der Röhre so verdünnt ist, dass der

<sup>1)</sup> Plücker, Pogg. Ann. 105. p. 70. 1858. vgl. 104. p. 629. 1858.

Strom des Inductionsapparates mittelst Platinelectroden nicht durch dieselbe hindurchzugehen vermag, kann man dennoch mit demselben Apparate Inductionsströme in ihr hervorrufen, durch welche sie das daselbst befindliche electrische Fluidum in Bewegung setzen. Diese Versuche bestätigen also in allen Theilen die oben erwähnten Versuche von Gassiot.<sup>1</sup>)

ko

du

lic

ba

di

de

di

In

S

bi

fli

8(

d

G

I

Schliesslich gelang es Hittorf<sup>2</sup>) durch gleichzeitige Anwendung der Quecksilberpumpe und starker Erhitzung der Röhre ein vollständigeres Vacuum zu gewinnen, als das von Gassiot erhaltene. Selbst wenn die Platinelectroden nur einige Millimeter von einander entfernt sind, ist es unmöglich, den stärksten Inductionsstrom eines Ruhmkorff'schen Apparates zum Ueberschlagen zu bringen. Der Strom nimmt seinen Weg von dem einen Platindrahte zum anderen an der Aussenseite der Röhre entlang. Wir werden später wieder auf Hittorf's lehrreiche Untersuchungen zurückkommen.

Man scheint hiernach nicht zu der Behauptung berechtigt zu sein, dass der Mangel an Leitungsfähigkeit des verdünnten Gases den directen Entladungsstrom verhindert, da doch dieser Mangel der Entwickelung des viel schwächeren Influenzstromes nicht hinderlich ist. Die Ursache des ungleichen Verhaltens dieser beiden Ströme kann wohl schwerlich anderswo als bei den Electroden zu suchen sein, welche auf die eine oder die andere Weise den Uebergang des Stromes von oder nach dem verdünnten Gase erschwert. Einen solchen Widerstand hat der Influenzstrom nicht zu überwinden, da er in der Gasmasse selbst gebildet wird. Diese Schlussfolgerung stimmt auch mit den Versuchen überein, welche Gaugain mit dem Stanniolblatte angestellt hat, und wird in dem Folgenden vielfach bestätigt. Die oben

<sup>1)</sup> v. Waltenhofen zieht aus seiner Untersuchung den Schluss, dass die Form der Electroden, wie natürlich, Einfluss auf die Verdünnungsgrenze habe, bei welcher der Strom aufhört sich durch das verdünnte Gas fortzupflanzen. Er bemerkt infolge dessen, dass, wenn es möglich wäre, den Strom ohne Electroden in das verdünnte Gas zu leiten, eine Entladung selbst dann noch stattfinden würde, wenn die Verdünnung so weit getrieben wäre, dass eine solche mit Hülfe der Electroden nicht länger zu bewerkstelligen ist. (Pogg. Ann. 126. p. 537. 1865).

<sup>2)</sup> Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 201. 1869.

angeführten Versuche scheinen uns deshalb nicht in vollkommen befriedigender Weise darzulegen, dass stark verdünntes Gas oder das absolute Vacuum nichtleitend ist.

iicht

noch

ifen, dum

in

An-

der

von

nur

nögchen

mmt

der

eder

n.

ech-

ver-

dert.

eren

unwer-

lche

des

vert. t zu

vird. chen

tellt

oben

hluss,

rdün-

ver-

nn es eiten,

nung

nicht

§ 3. Wir gehen nun zu den Untersuchungen über den Widerstand der Gase bei verschiedener Dichtigkeit über.

Nach E. Becquerel werden Gase unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke Leiter der Electricität, sobald sie bis zum Rothglühen erhitzt worden sind.1) Er bediente sich bei seinen Untersuchungen zur Hervorbringung der Ströme einer gewöhnlichen Säule. Für unseren Zweck dürften folgende Beobachtungen desselben von besonderem Interesse sein. Wenn die Electroden, zwischen denen der Strom das Gas durchfloss, ungleich grosse Oberflächen hatten, fand er den scheinbaren Widerstand des Gases grösser, sobald der Strom von der grösseren nach der kleineren Oberfläche, als wenn er in entgegengesetzter Richtung ging. Um so wenig Widerstand wie möglich zu erhalten, müsste man danach dem negativen Pole eine möglichst grosse Oberfläche geben. Ausserdem hatte der Stoff der Electroden auf die Grösse des scheinbaren Widerstandes einen Einfluss. Die Richtigkeit dieser Beobachtungen, welche von besonderem Interesse sind, weil der Strom durch eine gewöhnliche Säule erzeugt wurde, die natürlicherweise nicht so stark war, dass ein Volta'scher Lichtbogen mit Zerreissung der Polflächen in Frage kommen konnte, wird von dem unten Angeführten bestätigt. Dass die Gase, bis zum Rothglühen erhitzt, Leiter werden, hat später auch Hittorf gefunden.2)

Wenn der Strom eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates die Luft einer Röhre, in welche zwei Platindrähte als Electroden eingesetzt sind, durchfliesst, so zeigt nach Gaugain<sup>3</sup>) ein in die Leitung eingeschaltetes Galvanometer eine Zunahme der Stromintensität mit Verdünnung der Luft bis zu einer gewissen Grenze an, worauf sie bei weiterer Verdünnung wieder abnimmt. Der Grad der Verdünnung,

Becquerel, Compt. rend. 37. p. 22. 1853. Traité de l'électr. de du magnét. par Becquerel. Paris 1855.

<sup>2)</sup> Hittorf, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 434. 1874.

<sup>3)</sup> Gaugain, Compt. rend. 41. p. 152. 1855.

bei welcher die Stromstärke ihr Maximum erreicht, ist von einer Menge von Umständen, z. B. dem Abstande und der Grösse der Electroden, der Weite der Röhre u. s. w. abhängig. Im allgemeinen war der für das Maximum erforderliche Verdünnungsgrad grösser, sobald die Oberfläche der negativen Electrode grösser war.

Morren¹) hat durch Versuche das Maximum der Stromstärke bei der Verdünnung des Gases bestätigt. Zu seinen Versuchen benutzte er einen Ruhmkorff'schen Inductionsapparat nebst einer Glasröhre von 29 mm innerem Durchmesser und 45 cm Länge, in welcher der Abstand der eingeschmolzenen Aluminiumelectroden 24 cm betrug. Für Wasserstoffgas fand er die grösste Stromstärke bei einem Gasdrucke von 1 mm, für Sauerstoffgas und atmosphärische Luft bei 0,7, für Kohlensäure bei 0,8 und für Stickstoffgas bei 1 mm.

Schultz<sup>3</sup>) verwandte bei seinen Versuchen anstatt des Ruhmkorff'schen Inductionsapparates die Holtz'sche Electrophormaschine und bediente sich der von Faraday bei seinen Untersuchungen über die electrische Schlagweite benutzten Methode. Danach ist für den Uebergang der Electricität durch verdünnte Luft zwischen zwei Electroden wiederum mit abnehmender Dichte des Gases eine immer geringere Tension erforderlich, bis zu einer gewissen Grenze. über welche hinaus die Tension wieder vermehrt werden muss. Die Dichte des Gases bei dieser Grenze ist von der Weite der Röhre wie auch von der Beschaffenheit der Electroden abhängig. Ausser diesen beiden, mit den von Gaugain und Morren früher entdeckten übereinstimmenden Sätzen fand Schultz ferner, dass, wenn der Druck des Gases grösser war als derjenige, bei welchem das Minimum der Tension stattfand, die für die Entladung erforderliche Tension unter übrigens gleichen Verhältnissen mit dem Abstande zwischen den Electroden zunahm; bei geringerem Druck war die Tension davon unabhängig. Dieser Satz

<sup>1)</sup> Morren, Ann. de chem. et de phys. (4) 4. p. 325. 1865.

<sup>2)</sup> Schultz, Pogg. Ann. 135. p. 249. 1868.

von

der

ngig.

Ver-

iven

rom-

inen

ons-

rch-

ein-

Für

nem

sche

figas

des

Clec-

bei

be-

Clec-

oden

mer

enze.

rden

der

llec-

au-

aden

des

num

iche

Ab-

Satz

stimmt mit de la Rive's Beobachtung bei Drucken oberhalb des zum Minimum des Widerstandes der Gase (Wasserstoffgas, Stickstoffgas) erforderlichen überein, wonach die Tension ceteris paribus dem Abstande zwischen den Electroden proportional ist.<sup>1</sup>)

G. Wiedemann und Rühlmann und später der erstgenannte allein, haben über den Gang der Electricität durch verdünnte Luft gründliche Untersuchungen angestellt.2) Bei beiden Untersuchungen wurde eine Holtz'sche Electrophormaschine als Electricitätsquelle benutzt und gab eine constante, der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe proportionale Electricitätsmenge. Bei der ersten Untersuchung wurde das verdünnte Gas in ein grösseres Gefäss aus starkem Messingblech eingeschlossen, und die Entladung fand zwischen sphärischen Metallelectroden statt, welche natürlicherweise von dem Messinggefässe isolirt waren. Dasselbe war zur Beobachtung des electrischen Lichtes mit zwei einander gegenüber angebrachten und mit Glas bedeckten Oeffnungen versehen. Bei der zweiten Untersuchung waren die Electroden gleichfalls sphärisch, aber in runde Glaskugeln eingesetzt, welche mit einer Glasröhre luftdicht vereinigt waren, die bei den verschiedenen Versuchen von ungleicher Länge und Weite war. Die Entladungen zeigten sich bei allen Versuchen selbst dann discontinuirlich, wenn das Gas am meisten verdünnt worden war. Die Verdünnung war jedoch niemals so weit getrieben, dass sie grösser als diejenige war, bei welcher die für die Entladung erforderliche Tension am geringsten ist. Der Zweck dieser Untersuchungen war, zu bestimmen, welche electrische Spannung auf den Electroden zu einer Entladung unter verschiedenen Verhältnissen erforderlich ist. Mit Hülfe eines rotirenden Spiegels und einer heliometrischen Vorrichtung konnte die Zeit zwischen den dicht aufeinander folgenden Entladungen bestimmt werden.

De la Rive, Compt. rend. 56. p. 669. 1863; Arch. des scienc.
 phys. et nat. (2) 17. p. 53. 1863; Mém. de la société de phys. et d'histoire nat. de Genève. 17. p. 69. 1863.

Wiedemann und Rühlmann, Pogg. Ann. 145. p. 235 u. 364.
 1872; 158. p. 35 u. 252. 1876.

Da die Electricitätsquelle constant war, so war diese Zeit der electrischen Tension auf den Electroden bei Beginn der Entladungen proportional. Die für die uns gestellte Frage wichtigsten Resultate dieser Untersuchungen sind: 1. Ist der Zufluss der Electricität nach den Electroden constant, so nimmt die electrische Spannung, welche auf den Electroden erforderlich ist, damit eine Entladung stattfinden soll, mit dem Drucke des Gases zu; 2. die erforderliche Tension ist bei gleichem Drucke von der Natur des angewandten Gases abhängig; dieselbe ist für trockene Luft grösser als für Wasserstoffgas, aber von der chemischen Beschaffenheit der Electroden unabhängig. 1) 3. bei einem Drucke von 25 mm nahm die erforderliche Tension in demselben Grade zu, in welchem der Abstand zwischen den nächsten Punkten der Electroden vergrössert wurde, indess war diese Zunahme der Vergrösserung des Abstandes nicht vollkommen proportional. 2)

Am Schlusse der ersten Abhandlung bemerkten die Verfasser, dass sich die bei der electrischen Entladung in verdünnten Gasen beobachteten Verhältnisse so gestalteten, als ob auf der Grenzfläche zwischen den Electroden und dem dieselben umgebenden Medium eine Art Uebergangswiderstand sich befunden hätte, welcher die Electricität am Verlassen der Electroden hinderte.

In der späteren Abhandlung theilt G. Wiedemann zur Bestimmung der Abhängigkeit der zur Entladung nothwendigen Spannung von der Länge der zwischen den mit Electroden versehenen Glaskugeln eingefügten Glasröhre verschiedene Beobachtungsreihen mit. Der niedrigste, bei diesen

<sup>1)</sup> Dass die für die Entladung erforderliche Spannung von der chemischen Beschaffenheit der Electroden unabhängig sein sollte, stimmt mit Hittorf's Untersuchungen nicht überein. Dass G. Wiedemann und Rühlmann in dieser Hinsicht ein abweichendes Resultat erhielten, beruht ohne Zweifel darauf, dass bei ihren Versuchen die Electroden relativ grosse Oberflächen hatten, und der Gasdruck (13,8 mm und darüber) bedeutend war. Durch andere Versuche ist nämlich dargelegt worden, dass der Einfluss der Electroden zur Grösse ihrer Oberflächen in umgekehrtem Verhaltniss steht und mit der Verdünnung des Gases zunimmt.
2) G. Wiedemann u. Rühlmann, Pogg. Ann. 145. p. 237. 1872.

eit

der

age

der

so

mit

ion

ten

als

eit

on

ade

ten

Zu-

en

die

in

en.

em

er-

er-

zur

en-

ec-

er-

en

mi-

mit ind

be-

tiv

be-

ass

72.

Beobachtungen benutzte Gasdruck betrug 0,8 mm und war solchergestalt bedeutend niedriger als bei den entsprechenden Versuchsreihen der ersten Abhandlung. Als zum grössten Theile bei geringerem Drucke angestellt, ergeben die fraglichen Reihen als Resultat, dass die electrische Spannung von der Länge der Röhren ziemlich unabhängig zu sein scheint. Bei den die beiden Glaskugeln verbindenden Röhren von verschiedener Weite, aber gleicher Länge, zeigte sich auf den Electroden keine grosse Verschiedenheit in der für die Entladung erforderlichen Tension.

G. Wiedemann bestimmte ferner, wie viel Wärme unter verschiedenen Verhältnissen beim Durchgange der Electricität in der Röhre entwickelt wird. Er fand dabei, dass bei gleichem Zufluss der Electricität die Entwickelung mit der Dichte des Gases nur langsam zunahm, sowie dass die entwickelte Wärmemenge bei im übrigen gleichen Verhältnissen von der Weite der Röhre nahezu unabhängig war. Schon bei einer früheren Gelegenheit hatte G. Wiedemann entdeckt, dass, wenn der Strom von einem Inductionsapparat durch eine Geissler'sche Spectralröhre geleitet wurde, die Wärmeentwickelung eher der Stromstärke, als, wie das Joule'sche Gesetz für continuirliche Ströme und feste oder tropfbar flüssige Leiter fordert, dem Quadrat derselben proportional ist.1) Die zwei letzteren Sätze sind von Naccari und Bellati vollständig bestätigt worden.<sup>3</sup>) Dieselben fanden nämlich bei Benutzung eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates, dass die in einer Geissler'schen Röhre entwickelte Wärmemenge der hindurchgegangenen Electricitätsmenge proportional und von dem Durchmesser der Röhre nahezu unabhängig ist. Die Wärmemenge, welche an der negativen Electrode entwickelt wurde, war ebenfalls der hindurch gegangenen Electricitätsmenge proportional und vielmals grösser als an der positiven Electrode, bei welcher die Wärmeentwickelung so gering war, dass ihre Proportionalität mit der Electricitätsmenge nicht deutlich dargelegt werden konnte.

<sup>1)</sup> G. Wiedemann, Pogg. Ann. 145. p. 237. 1876.

<sup>2)</sup> Naccari und Bellati, Beibl. 2. p. 720. 1878.

Aus den oben angeführten Beobachtungen können wir bereits einige Schlüsse ziehen, welche in den weiter unten besprochenen Beobachtungen ihre Bestätigung finden werden.

Wenn die electrischen Ströme durch verdünntes Gas gehen, so wird es erwärmt. Dies kann jedoch unmöglich auf andere Weise geschehen, als dass das Gas der electrischen Bewegung hemmend entgegen tritt. Bei der Ueberwindung dieses Hindernisses muss der Strom eine gewisse Arbeit leisten, welche in Wärme umgesetzt wird. Zufolge dieser einfachen Betrachtung müssen wir annehmen, dass das Gas der Fortpflanzung der Electricität einen Widerstand entgegensetzt; im übrigen kann es für unsere Betrachtung gleichgültig sein, welcher Art dieser Widerstand ist, ob er dem sich in festen und tropfbar flüssigen Körpern vorhandenen Widerstande gleich ist oder nicht. Da die entwickelte Wärmemenge nicht nach dem Joule'schen Gesetze dem Quadrate der Stromstärke, sondern der ersten Potenz derselben proportional ist, so muss sie auch unter sonst gleichen Verhältnissen von dem Querschnitte der Röhre unabhängig sein. Denn wenn ein Strom durch zwei gleich lange und mit demselben Gase gefüllte Röhren, deren Querschnitte im Verhältniss 1:n stehen, hindurchfliesst, so geht 1/n des Stromes durch jedes 1/n des Querschnittes der weiteren Röhre. Demnach ist die Wärmeentwickelung in einem jeden solcher Theile dem Stromtheile s/n proportional und solchergestalt in allen n Theilen zusammen dem ganzen Strome s proportional, dann wird sie eben so gross wie in der engeren Röhre. Ausserdem muss ceteris paribus die Wärmeentwickelung mit der Länge der Röhre zunehmen und ihr im allgemeinen proportional sein. Wenn r, den specifischen Widerstand des Gases in einer Gassäule von der Längeneinheit angibt, muss in einer Säule von der Länge I beim Durchgang des Stromes s, die Wärmeentwickelung folglich r, ls proportional sein. Nun hat aber G. Wiedemann experimentell gezeigt, dass die entwickelte Wärmemenge sich verringert, sobald das Gas verdünnt, die hindurchgegangene Electricitätsmenge aber unverändert beibehalten wird. Hieraus geht also hervor, dass der Widerstand  $r_1$  mit wachsender Verdünnung des Gases abnehmen muss.

wir

ten

len.

Jas

auf

hen

ung

ten,

hen

an-

bri-

her

und

ich

ach

on-

sie

itte

rch

en,

sst.

tes

ing

or-

em

088

bus

nen

len

on

age

ing

le-

ne-

in-

be-

S.

Wie oben erwähnt worden ist, gestalten sich nach G. Wiedemann und Rühlmann die electrischen Entladungen in verdünnten Gasen so, als wäre eine Art electrischer Uebergangswiderstand vorhanden, welcher die Electricität am Verlassen der Electroden hindert. Für die Richtigkeit einer solchen Annahme spricht ausserdem auch mit aller Bestimmtheit Gaugain's oben erwähnte Beobachtung mit dem Stanniolblatte. Ohne einen solchen Widerstand zwischen dem Stanniolblatte und dem dasselbe umgebenden verdünnten Gase ist es unmöglich zu verstehen, warum die Electricität ihren Weg ausschliesslich durch das Loch nimmt, da doch das Metall als ein besserer Leiter wie Gas betrachtet werden muss. Wir können hier eine verwandte Erscheinung anführen, welche geeignet ist, hierüber Aufklärung zu geben. Der Widerstand, den der galvanische Lichtbogen der Fortpflanzung des galvanischen Stromes entgegensetzt, besteht bei constanter Stromintensität aus zwei Theilen, von denen der eine von der Länge l des Lichtbogens unabhängig, der andere derselben proportional ist. Der Widerstand kann hier somit mit a + bl bezeichnet werden, wobei a und b Constante sind.1) Da a immer übrig bleibt, selbst dann, wenn der Lichtbogen auch noch so kurz gemacht wird, so muss dieser Widerstand also seinen Sitz auf der einen oder auf beiden Electroden selbst haben. Die Untersuchung legt zwar dar, dass das Hinderniss für die Fortpflanzung des Stromes, welchem a entspricht, nicht von einem Widerstand in gewöhnlichem Sinne, sondern von einer electromotorischen Kraft verursacht wird, welche die Stärke des Stromes eben so viel vermindert, wie ein gewöhnlicher Widerstand der Grösse a es thun würde. Wie es sich hiermit in der Wirklichkeit verhält, ist jedoch für unsere Betrachtungen vollkommen gleichgültig. Die Fortpflanzung der Electricität in dem galvanischen Lichtbogen und in der verdünnten Luft geschieht aber in so verschiedener Weise, dass man aus dem, was in dem einen Falle geschieht, nicht a priori er-

Edlund, Oefversigt af k. Vet. Ak. Förhandlingar för 1867. p. 95.
 Pogg. Ann. 131. p. 586, 1867.

sehen kann, was in dem anderen geschehen muss. Im Lichtbogen werden von der einen Electrode Partikel losgerissen und der anderen zugeführt, was im verdünnten Gase nicht stattfindet. Die starke Wärmeentwickelung, welche Naccari und Bellati an der negativen Electrode fanden, deutet jedoch mit Bestimmtheit darauf hin, dass hier auf gleiche Weise wie im galvanischen Lichtbogen sich ein Hinderniss für die Fortpflanzung des Stromes vorfinden muss. Nennen wir dasselbe r, so ist das totale Hinderniss für den Gang des Stromes durch das verdünnte Gas von der einen Electrode zur anderen gleich  $r+r_1l$ , welche Summe von der electrischen Spannung auf den Electroden überwunden werden muss, wenn eine Entladung geschehen soll.

Gemäss der im Vorhergehenden angeführten Beobachtungen nimmt die für die Entladung erforderliche Tension mit der Verdünnung des Gases bis zu einer gewissen Grenze ab. nach deren Erreichung sie bei fortgesetzter Verdünnung wieder vermehrt werden muss, sofern eine Entladung stattfinden soll. Der Grad der Verdünnung, bei welchem der Wendepunkt eintritt, ist von dem gegenseitigen Abstande der Electroden, der Weite der Röhre, der Grösse der Oberfläche der negativen Electrode, sowie von noch mehreren Umständen abhängig. Da nun  $r_1$  gemäss dem Obigen beständig mit der Verdünnung abnimmt, so ist die genannte, von mehreren Forschern experimentell bewiesene Thatsache nur dadurch erklärlich, dass das erste Glied r mit der Verdünnung wächst. Wir nehmen daher an, dass r zunimmt, wenn die Dichte des Gases vermindet wird. Auf diese Weise erhält die Summe  $r + r_1 l$  bei einer gewissen Dichte ihr Minimum, bei dessen Eintritt die geringste electrische Tension hinreichend ist, um eine Entladung herbeizuführen. Wird ein Ruhmkorffscher Inductionsapparat oder eine gewöhnliche Säule mit starker electromotorischer Kraft als Electricitätsquelle benutzt, so nimmt die Stromstärke bei fortgesetzter Verdünnung zu, bis der angegebene Wendepunkt erreicht ist. wonach dieselbe wieder abzunehmen beginnt. Treibt man die Verdünnung hinreichend weit, so erhält r einen solchen Zuwachs, dass keine Tension im Stande ist, die Electricität sen

cht

ac-

itet

che niss

nen

ang

lec-

der

den

ich-

sion

nze

att-

der

der

iche

tän-

mit

eren

irch

chst.

des

nme

ssen

ist,

rff-

mit

be-Ver-

ist,

man chen

cität

hindurch zu treiben; doch rührt dieses nicht, wie man gewöhnlich angenommen hat, davon her, dass das äusserst verdünnte Gas ein Isolator ist, sondern davon, dass der Uebergangswiderstand r einen zu grossen Werth erhalten hat. Dass der Verdünnungsgrad, bei welchem der fragliche Wendepunkt eintritt, wie Gaugain beobachtet hat, von dem Abstande zwischen den Electroden abhängig ist, geht aus dem Ausdrucke der Widerstandssumme, in welche l eingeht, hervor.

Hat das Gas einen dem gewöhnlichen Barometerstande entsprechenden Druck, so ist r im Verhältniss zu  $r_1$  sehr klein und kann im Vergleich damit vernachlässigt werden. Die für die Entladung erforderliche Spannung muss dann dem Abstande zwischen den Electroden proportional sein; man hat hier wieder das alte wohlbekannte Gesetz von der Schlagweite. Wird der Druck verringert, so wächst r, während  $r_1$  abnimmt, und die fragliche Spannung muss mit dem Abstande zwischen den Electroden zunehmen, jedoch langsamer als letzterer. Ist das Gas sehr verdünnt, so kann  $r_1$  im Vergleiche mit r vernachlässigt werden, und die für die Entladung erforderliche Spannung ist dann von dem Abstande der Electroden unabhängig. Alle diese Schlüsse stimmen aufs genaueste mit den angeführten Beobachtungen überein.

Dass die Electricität die nahezu vollständige Leere nicht zu durchdringen vermag, beruht nach dieser Darstellung also darauf, dass der sogenannte Uebergangswiderstand zwischen den Electroden und dem dieselben umgebenden Medium über eine gewisse Grenze gestiegen ist, hat aber keineswegs seinen Grund darin, dass der Widerstand des Gases durch die Verdünnung einen unübersteigbaren Werth erhalten hat; im Gegentheil, der Widerstand des Gases wird vermindert, sobald die Verdünnung vermehrt wird, und somit dürfte die absolute Leere als ein guter Leiter zu betrachten sein. Ist dieses der Fall, so sollte man ohne Benutzung von Electroden eine electrische Bewegung in einer so vollkommenen Leere, dass man mit Hülfe der Electroden keinen electrischen Strom hindurchzubringen vermag, hervorzurufen im Stande sein. Es ist dies in Wirklichkeit das, was Gassiot und

Plücker durch ihre oben angeführten Inductionsversuche mit dem an der Aussenseite der Röhre angebrachten Stanniolblatte bereits gethan haben. tiv

ga

ZW

R

de

dt

in

m

W

he

so G

VE

ge In

gl

gl

in

de

86

ir

di

W

v

Wir haben thatsächlich auch nicht einen einzigen zuverlässlichen experimentellen Beweis dafür finden können, dass die Leere nichtleitend ist. Wir werden nur einige Beobachtungen anführen, welche die Richtigkeit des Obenangeführten noch ferner bestätigen.

§ 5. Hittorf hat eine grosse Anzahl besonders interessanter Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit der Gase angestellt.<sup>1</sup>) In der ersten Reihe dieser Beobachtungen wurde ein starker Ruhmkorff'scher Inductionsapparat als Electricitätsquelle mit Geissler'schen Röhren verbunden, in denen das Gas mittelst einer Quecksilberluftpumpe verdünnt war. Die Electroden bestanden meistens aus Aluminium, zuweilen aber auch aus anderen Metallen. Der Strom wurde mittelst eines Spiegelgalvanometers gemessen. Von den erhaltenen Resultaten werden wir hier nur diejenigen anführen, welche mit unserem Gegenstande in einem näheren Zusammenhange stehen.

Zwei gleiche cylindrische Glasröhren wurden an ihren Enden mit Electroden aus 0,67 mm dickem Platindrahte versehen. Die Electroden waren zum Theil von Glasröhren umgeben; bei den positiven Electroden war ein gleich grosser Theil des Drahtes ohne Glasbedeckung, und von den negativen Electroden hatte die eine eine freie Oberfläche, welche 3,87 mal so gross war als die der anderen. Der Abstand zwischen dem äussersten Ende der Electroden war in beiden Röhren gleich. Nachdem beide Röhren mit Wasserstoffgas gefüllt und der Druck des Gases auf 1,35 mm Quecksilber vermindert worden war, wurden sie nebeneinander in die Schliessung des Inductionsapparates eingeschaltet. Dabei war die Stromstärke in der Röhre mit der grössten negativen Electrode im Durchschnitt 4,25 mal so gross als in der anderen Röhre. Sie war also der freien Oberfläche der nega-

Hittorf, Pogg. Ann. 136. p. 1 u. 197. 1868; Jubelbd. p. 430.
 Wied. Ann. 7. 553, 1879.

tiven Electrode nahzu proportional. Dasselbe Resultat ergaben Kohlensäure und Stickstoffgas, sowie Electroden von Aluminium.

che

an-

zu-

en,

eoge-

in-

der

gen

als

en,

er-

lu-

om

on

gen

he-

ren

er-

ren

ser

ga-

che

and

den

gas

ber

die

war

ven

an-

ga-

430.

Bei zwei gleichweiten Röhren mit gleichen Electroden, zwischen deren äussersten Enden der Abstand in der einen Röhre 12 und in der anderen 146 mm betrug, ergab sich bei dem gleichen Verfahren, dass beide Stromtheile mit der Verdünnung des Wasserstoffgases zunahmen und mehr und mehr bei 0,55 mm Druck vollkommen gleich gross wurden. Der im Vorgehenden mit  $r_1$  bezeichnete Widerstand nahm also mit dem Drucke des Gases ab, und bei einem solchen von 0,55 mm konnte  $r_1 l$  im Vergleiche mit r vernachlässigt werden.

Andere Versuche hingegen beweisen, dass der im Vorhergehenden mit r bezeichnete Widerstand wirklich zunimmt, sobald das Gas verdünnt wird. Zwei gleich ellipsoidische Glasgefässe wurden mit gleichen Electroden aus Aluminium versehen, mit Wasserstoffgas bis zu einem Drucke von 1,05 mm gefüllt und nebeneinander mit den Leitungsdrähten eines Inductionsapparates verbunden. Da beide Gefässe einander gleich waren, sollte sich auch der Strom zwischen ihnen gleich getheilt haben; doch wurde zufolge einer kleinen Verschiedenheit der Electroden das Verhältniss der Widerstände in ihnen = 1,17 befunden. Hierauf wurde der Gasdruck in dem Gefässe, welches den geringsten Widerstand hatte, bis auf die Hälfte herabgesetzt, wodurch der Widerstand in demselben auf das 2,34 fache desjenigen in dem Gefässe stieg, in welchem der Druck unverändert geblieben war. Bei ganz gleichem Verhalten beider Kugeln vor der Verdünnung hätte dieses Verhältniss bis auf 2,34.1,17 = 2,74 steigen müssen. War der Druck in beiden Gefässen 0,5 mm, und wurde er sodann in dem einen derselben auf 0,25 mm vermindert, so wurde der Widerstand daselbst von 1 bis auf 2,59 mm vermehrt. Diese Versuche wurden vielfach verändert und mit verschiedenen Stromstärken angestellt, das Resultat blieb doch immer ungefähr dasselbe.

Da bei diesen letzteren Versuchen der Gasdruck nur 1,05 mm und darunter ausmachte, so konnte gemäss des Vor-Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XV. hergehenden  $r_1 l$  im Vergleiche mit r vernachlässigt werden. Sonach ergeben die letzteren Versuche, dass der Uebergangswiderstand r, wie wir aus anderen, vorhin angeführten Gründen anzunehmen Ursache hatten, mit der Verdünnung des Gases sich vermehrt.

Von grossem Interesse ist auch eine andere Beobachtung Hittorf's, wonach der Widerstand r von der chemischen Beschaffenheit der negativen Electrode abhängig ist. Bestand dieselbe aus Aluminium, so war r wenigstens viermal geringer, als wenn sie aus Platin oder Silber, und 2,5 mal geringer, als wenn sie aus Zink hergestellt war. Da das Aluminium dasjenige Metall ist, auf welches der Strom am wenigsten einwirkt, Silber und Platin dagegen leicht von ihm zerrissen werden, so ist Hittorf geneigt, anzunehmen, dass hier, gleichwie in dem galvanischen Lichtbogen oder in dem electrischen Funken, eine electromotorische Kraft vorhanden ist, welche in der der Entladung entgegengesetzten Richtung wirkt.

Um zu entscheiden, ob die Verminderung der von uns mit  $r_1 l$  bezeichneten Grösse stets mit der Verminderung des Gasdrucks gleichen Schritt hält oder möglicherweise bei einem gewissen Grade der Verdünnung aufhört, setzte Hittorf die Verdünnung bis zu einem Drucke von etwa 0,003 mm fort, wobei diese Grösse sich noch mit dem Drucke bis zu dieser äussersten Grenze verminderte.

Durch umständliche Studien der hierher gehörenden Verhältnisse gelangte Hittorf zu dem Resultate, dass bei der negativen Electrode eine eigenthümliche Ursache es dem electrischen Strome erschwert, vom Gase auf die Electrode überzugehen. Als das die Electrode umgebende Licht mittelst eines Magnetes untersucht wurde, zeigte es sich, dass der Strom hierselbst vom Gase auf die Electrode überging.

Bei seinen fortgesetzten und später veröffentlichten Untersuchungen bediente sich Hittorf anstatt eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates einer aus 400 bis 1600 Chromsäureelementen bestehenden galvanischen Säule. Bei Anwendung der Electrophormaschine und des Ruhmkorff'schen Inductionsapparates war der durch das verdünnte Gas

den.

ngsrün-

des

tung

chen

tand

nger,

nger,

nium

gsten

zer-

hier,

elec-

nden

tung

uns

z des

e bei

Hit-

3 mm

is zu

Ver-

i der

elec-

über-

ittelst

s der

n Un-

uhm-

1600 Bei

orff'-

e Gas

gehende Strom stets discontinuirlich; bei Anwendung der Säule dagegen, sobald der Widerstand des in die Leitung eingeschalteten Rheostaten eine gewisse Grenze nicht überstieg, continuirlich. Wurde diese Grenze dagegen überstiegen, so wurde der Strom der Säule ebenfalls discontinuirlich; man konnte demselben also nach Belieben beide Formen geben. Hittorf macht auch auf die geringe Temperaturerhöhung aufmerksam, welche vom Strome in sehr verdünnter Luft hervorgerufen wird. War die Glasröhre etwas weiter, so zeigte ein in dieselbe eingelegter Papierstreifen auch nicht eine Spur von Verkohlung, als der Strom unter starker Lichtentwickelung hindurch ging. Dies stimmt mit dem von E. Wiedemann1) gefundenen Resultate, dass verdünntes Gas beim Durchgange des Stromes leuchten kann, obschon seine Temperatur viel niedriger als 100 Grad ist. überein und wird auch ferner noch durch Hasselberg's Beobachtungen bestätigt.2) Aber während der Strom das Gas so wenig erwärmte, kam die negative Electrode in starkes Glühen, während die Temperatur der positiven Electrode bedeutend niedriger war. Bei der negativen Electrode musste sich folglich eine Ursache vorfinden, welche der Fortpflanzung des Stromes ein grosses Hinderniss entgegen setzte. Bei Anwendung der Säule als Electricitätsquelle zeigte sich übrigens wie bei Anwendung der Electrophormaschine oder des Inductionsapparates eine Abnahme der für den Durchgang des Stromes erforderlichen Spannung mit wachsender Verdünnung bis zu einer gewissen Grenze, worauf sie sich wieder vermehrte. In einer 4 cm weiten cylindrischen Röhre mit fadenförmigen Electroden, deren äusserste Enden ein Centimeter von einander entfernt waren, betrug der Gasdruck, wenn die zur Entladung nothwendige Spannung in ihrem Minimum war, 0,7 bis 0,5 mm. Dabei ging schon bei weniger als 200 Elementen der Strom durch das Gas. Die Vermehrung oder Verminderung des Abstandes zwischen den Elec-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 298. 1879.

Hasselberg, Mém. de l'acad. imp. des sc. de St. Pétersbourg.
 27. 1879.

troden hatte wenig oder gar keine Einwirkung auf die für den Durchgang des Stromes erforderliche Anzahl Elemente.

§ 6. Durch diese Beobachtungen ist also bewiesen worden, dass der eigentliche Widerstand des verdünnten Gases oder r, stets mit dem Drucke desselben abnimmt, bis letzterer auf einen unbedeutenden Bruchtheil eines Millimeters herabgegangen ist, und dass dabei r, welches den Widerstand repräsentirt, den der Strom beim Uebergange vom Gase auf die feste Electrode zu überwinden hat, unaufhörlich wächst. Nun fragt es sich, ob die bekannte Thatsache, dass der Strom nicht durch die Torricelli'sche Leere zu gehen vermag, darauf beruht, dass r, nachdem es bei Abnahme des Gasdruckes unaufhörlich vermindert worden ist, bei Entfernung der letzten Gasmolecüle plötzlich einen sehr grossen Werth annimmt, oder ob r dabei fortfährt zuzunehmen, mit anderen Worten, welche dieser beiden Grössen beim Uebergange von dem sehr verdünnten Gase zur absoluten Leere an Grösse zunimmt. Ohne Zweifel ist die Annahme richtig, dass r bei der Verdünnung fortfährt zu wachsen und dabei einen so grossen Zuwachs erhält, dass der Strom nicht hindurch zu kommen vermag. Es lässt sich auch nur auf diese Weise erklären, dass man ohne Electroden einen Influenzstrom in einer Leere circuliren lassen kann, durch welche man einen Strom zwischen den Electroden unmöglich hindurch zu leiten vermag. Die angestellten Beobachtungen ergeben solchergestalt unserer Ansicht nach das bemerkenswerthe Resultat, dass die Leere ein guter Leiter der Electricität ist.

]

Damit verschwindet auch die Schwierigkeit für die Erklärung, auf welche Weise der eine Himmelskörper electrisch auf den anderen einzuwirken vermag, wie es z. B. mit der Sonne und unserer Erde der Fall ist. So stehen die Himmelskörper nicht allein durch die allgemeine Gravitation und durch die Licht- und Wärmeausstrahlung, sondern auch durch die electrische Kraft mit einander in gegenseitiger Verbindung. Ist die Leere ein guter Leiter der Electricität, so muss eine auf einem Himmelskörper entstehende und vergehende electrische Bewegung durch die Induction eine Be-

für

ente.

wor-

ases

erer

rab-

tand Jase

rlich

dass

ehen

hme

Ent-

ssen

mit

ber-

eere htig, labei hinliese

enz-

hin-

er-

ens-

Clec-

Er-

risch

der

Him-

und

urch

bin-

, 50

ver-Be-

wegung in der Leere hervorrufen, welche sich in dem guten Leiter bis ins Unendliche fortpflanzen und wieder auf einem anderen Himmelskörper eine electrische Bewegung hervorrufen kann. Der Widerspruch, den man zwischen der zuweilen grossen Höhe des Nordlichtes über der Erdoberfläche und der electrischen Natur dieses Phänomens zu finden geglaubt, verliert eben auch alle Bedeutung. Schliesslich muss man auch die Vorstellung aufgeben, dass zur Fortpflanzung der Electricität gewöhnliche Materie erforderlich ist. Hat man sich dahin geeinigt, dass die electrische Bewegung sich mit grösster Leichtigkeit in der Leere fortpflanzen kann, so verliert der Begriff Leitungsfähigkeit (Ledningsförmåga, Conductibilité, Conductibility) alle physikalische Bedeutung. Die verschiedenen materiellen Körper setzen der Fortpflanzung der Electricität nur einen grösseren oder geringeren Widerstand entgegen. Die Wirkung derselben hierbei ist nicht activ, sondern passiv.

# III. Transportable Instrumente zur Messung der erdmagnetischen Intensitätsvariationen; von F. Kohlrausch.

Die Aenderung der Stärke des Erdmagnetismus wird bis jetzt fast nur in den erdmagnetischen Observatorien beobachtet, bei physikalischen Arbeiten hingegen meistens unberücksichtigt gelassen. Oft genug aber sind auch die Physiker in der Lage, eigentlich den Intensitätsschwankungen Rechnung tragen zu müssen, denn die letzteren erreichen nicht selten einen keineswegs zu vernachlässigenden Betrag. Man findet z. B. unter den Terminbeobachtungen des magnetischen Vereins, 1839, Aug. 30., in unseren Breiten eine Aenderung von ½ Proc. binnen einer halben Stunde. Der Petersburger Termin, 1840, Mai 29, weist binnen fünf Minuten 0,3 Proc. auf; eine ähnlich grosse Variation ergibt sich daselbst 1878, Juni 3.1)

<sup>1)</sup> Wild, Ann. d. phys. Centr.-Obs. p. 117, 1878.

Dass solche Abweichungen bei Beobachtungen, welche den Erdmagnetismus als messende Kraft benutzen, oft weit über die erlaubten Fehler hinausgehen, ist klar, und die Nichtberücksichtigung ist um so bedenklicher, als z. B. bei galvanischen Beobachtungen die Inconstanz des Erdmagnetismus häufig durch andere Einflüsse verdeckt wird.

Was nun die Mittel zur Bestimmung der erdmagnetischen Intensitätsvariationen betrifft, so kann man ja mit Hansteen in einfachster Weise die Schwingungsdauer eines Magnets benutzen, allein das Verfahren ist zeitraubend und liefert nur Mittelwerthe für längere Zeiträume, was meistens nicht dem Zwecke der Beobachtung entspricht.

Transportable und selbständige bequeme Instrumente für unseren Gegenstand sind mir nicht bekannt. Die Bifilarmagnetometer werden meistens in der von Gauss eingeführten Form als Standinstrumente mit grossen Magneten und also dem lästigen grossen Localeinfluss beschrieben. Auf feste Einrichtung ist auch das in Paulowsk neuerdings gebrauchte Magnetometer mit kleinem Magnet eingerichtet.

Transportabel sind allerdings die Lamont'schen Instrumente mit Ablenkungsmagneten.¹) Aber sie sind unselbständig, indem ihre Angabe von den Aenderungen der Declination abhängt und dadurch für physikalische Zwecke lästige Umstände mit sich bringt.

Es ist deswegen wohl nicht ganz nutzlos, wenn ich zwei Vorrichtungen beschreibe, die, wenn sie auch im Princip wenig Neues enthalten, doch die im Vorigen gerügte Lücke ausfüllen.

# Transportables Bifilarmagnetometer.

Die hier gestellte Aufgabe besteht darin, mit der Kleinheit des Magnets und der Transportfähigkeit des Instrumentes eine Unveränderlichkeit zu vereinigen, welche die erdmagnetischen Intensitätsänderungen über einen gewissen Zeitraum (mindestens eine Anzahl von Tagen) verfolgen lässt, und eine Empfindlichkeit, die etwa 0,0001 des ganzen Werthes noch sicher angibt.

<sup>1)</sup> Lamont, Erdmagnetismus, p. 207.

lche

weit

die bei

gne-

neti-

mit

eines

und

stens

ente Bifi-

nge-

eten eben.

lings

tet.

strustän-

ecli-

stige

zwei incip

ücke

lein-

In-

die

issen

olgen

nzen

Ein rechteckiges Gehäuse (Fig. 4, Taf. VIII), auf fünf Seiten von 8 mm dicken Kupferplatten gebildet, vorn mit einer Glastafel verschlossen, 125 mm lang, 50 mm breit und 50 mm hoch, trägt auf einer starken messingenen Stütze eine dickwandige Glasröhre von 25 mm Durchmesser und 250 mm Länge. Auf der Röhre sitzt ein Torsionskreis, der klemmbar und mikrometrisch verstellbar ist und seinerseits eine Bifilarsuspension trägt, welche eine Verticalbewegung gestattet und in einer beliebigen Stellung festgeschraubt werden kann. Die Bifilarsuspension besteht aus einem kleinen Rollensegment mit spitzwinkliger Rinne, etwas kleiner als ein Halbkreis, sodass der über die Rolle gehängte Faden in den scharf absetzenden Rändern beiderseitig eine feste Führung findet. Der Fadenabstand beträgt etwa 8 mm.

Der Faden läuft unten über ein gleiches Rollensegment, dessen Krümmung natürlich nach unten gerichtet und welches fest mit einem Spiegelträger verbunden ist. Der letztere läuft nach unten in ein Doppelypsilon aus, in welches man einen cylindrischen Magnet in gewöhnlicher Weise mit zwei eingedrehten Nuten einlegen kann. Dieser Magnet ist 100 mm lang, 14 mm dick und im Interesse eines relativ starken Magnetismus der Länge nach zu einem Durchmesser von 9 mm durchbohrt. Der Magnet wiegt 83 g und besitzt den für seine Dimensionen bedeutenden Magnetismus von etwa 2000 (cm, g), dessen Grösse sich z. B. darin äussert, dass er in dem Kupfergehäuse in seiner transversalen Stellung (vgl. unten) fast aperiodisch gedämpft ist.

Als Aufhängefaden dient ein ½0 mm dicker Messingdraht aus der Fabrik von Hüttlinger in Schwabach. Dass die beiden tragenden Theile eine gleiche Spannung haben, erkennt man aus ihrer Tonhöhe bei dem Anschlagen mit einem leichten Stäbchen. Dem Coconfaden ziehe ich diesen feinen Draht, dessen Torsionsmoment von verschwindendem Einfluss ist, unbedingt vor.

Ein sorgfältiger Luftverschluss über dem Spiegel, sowie ein kleines in das Kupfergehäuse eingestecktes Thermometer bedürfen keiner Beschreibung. Höchstens ist zu erwähnen, dass das Deckglas vor dem Spiegel, um nicht störende Nebenbilder der Scala zu geben, geneigt ist — eine Maassregel, die man bei allen Deckgläsern vor Spiegeln anwenden sollte.

g

Endlich ist noch ein Controlspiegel für die unveränderliche Aufstellung des Instrumentes und des Ablesefernrohrs zu erwähnen. Da für das Instrument die Unveränderlichkeit der Aufhängung das massgebende ist, so sitzt der Controlspiegel an dem tragenden Glasrohr. Er kann in der Höhe verschoben und ausserdem geneigt werden. Man stellt ihn so, dass bei einer kleinen Drehung des Ablesefernrohres um die Horizontalaxe die Scala im Gesichtsfelde erscheint. Um die unveränderte Stellung der Fernrohraxe zu erkennen. habe ich auf das Ablesefernrohr eine kleine Libelle aufsetzen lassen, welche die Verticalaxe controlirt. 1)

Das Bifilarmagnetometer stammt aus der mechanischen Werkstätte von Herrn Eugen Hartmann in Würzburg.

#### 2. Orientirung des Bifilarmagnetometers und Bestimmung seines Scalenwerthes.

Die von Gauss gegebene höchst elegante, aber in der Ausführung zeitraubende Methode, ein Bifilarmagnetometer zugleich zu orientiren und auszuwerthen, lässt sich auf unser Instrument aus verschiedenen Gründen nicht anwenden, ohne demselben einige umständliche und kostspielige Einrichtungen zu geben. Man kommt aber auch weit einfacher und völlig ausreichend zum Ziele, indem man die Aufgabe in zwei Theile zerlegt, nämlich zuerst die Orientirung vornimmt und dann die Scala auswerthet.

Damit die Intensitätsänderungen unabhängig von den Declinationsvariationen angezeigt werden, muss die Nadel des Magnetometers senkrecht zum magnetischen Meridian stehen. Dabei genügt aber unter den Verhältnissen mittlerer

<sup>1)</sup> Hierdurch wird ein Ablesefernrohr zugleich zur Meridianbestimmung aus correspondirenden Höhenbeobachtungen eines Gestirns brauchbar. Die höchst bequem eingerichteten Fernrohre aus obiger Werkstätte (beschrieben Zeitschr. für Instrumentenkunde 1881. p. 340) haben einen Elevationswinkel von 66°.

geographischer Breiten eine Genauigkeit von 1/2 Grad vollständig.1)

Bis zu einem derartigen Betrage genau wird die Orien-

tirung leicht auf folgendem Wege ausgeführt.

ass-

nden

der-

ohrs keit

trol-

**löh**e

ihn

um Um

nen.

auf-

chen

ng

der

eter

nser

hne

illig

wei

und

den

idel

lian

erer

ung bar.

(be-

Ele-

Offenbar ist die Bifilarnadel richtig orientirt, sobald ein in ihrer Nachbarschaft zu dem Meridian senkrecht gelegter Magnet, dessen Mittelpunkt sich in demselben Meridian befindet wie die Bifilarnadel, die letztere nicht ablenkt. Man nehme also z. B. eine Bussole mit kräftiger Nadel und stelle dieselbe in einigem Abstande von dem Instrumente (dessen Magnet man zunächst entfernt hat) so auf, dass die Verlängerung der Bussolennadel durch die Mittellinie des Bifilarmagnetometers geht. Nun legt man die Bifilarnadel ein, dreht die Bussolennadel um 90° nach der einen und nach der anderen Seite und beobachtet, ob die Einstellung der Bifilarnadel in beiden Stellungen der Bussolennadel dieselbe ist. Eventuell dreht man am Torsionskreis des Bifilar, bis dies erreicht ist.

Auswerthung der Scala. Die in Bruchtheilen der ganzen Horizontalintensität gemessene Intensitätsänderung, welche einer Drehung der Nadel um 1 Scalentheil entspricht, möge kurz der Scalenwerth heissen. Es ist für alle Ver-

 $D \sin \alpha - MH \sin \varphi = 0,$ 

worin  $\alpha$  den Torsionswinkel der bifilaren Aufhängung,  $\varphi$  den Winkel darstellt, welchen der Magnet mit dem magnetischen Meridian bildet. Aendert sich gleichzeitig H um dH, die Declination um  $d\delta$ ,  $\varphi$  um  $d\varphi$ , so ist offenbar  $d\varphi = d\delta - d\alpha$ , also erhält man durch logarithmisches Differenziren:

$$\begin{split} \operatorname{ctg} \alpha \, d\alpha - \operatorname{ctg} \, \varphi \, (d \, \delta - d\alpha) - \frac{d \, H}{H} &= 0 \\ \frac{d \, H}{H} &= (\operatorname{ctg} \, \alpha + \operatorname{ctg} \, \varphi) \, d\alpha - \operatorname{ctg} \, \varphi \, \, d\delta. \end{split}$$

Eine Declinationsänderung von  $^{1}/_{2}$  Grad angenommen wäre  $d\delta=0,009$ . Damit die Angaben des Instruments der Aenderung der erdmagnetischen Intensität bis auf 0,0001 proportional seien, darf also etg  $\varphi$ . 0,009 = 0,0001, also etg  $\varphi=0,011$  sein, was  $\varphi=90^{\circ}\pm38'$  ergibt.

<sup>1)</sup> Denn wenn D die statische Directionskraft der bifilaren Aufhängung, M den Stabmagnetismus, H die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus bedeutet, so ist:

hältnisse mehr als genügend, wenn der Scalenwerth bis auf 1 Procent ermittelt ist.

d

W

d

n

1. Bestimmung des Scalenwerthes aus der Fernwirkung eines Magnetes. Ein Magnet von bekanntem magnetischen Moment M werde dem Bifilarmagnetometer von Norden oder Süden bis auf den (gegen die Dimensionen des Magnetes und der Nadel grossen) Abstand R genähert. Indem man folgeweise den Nordpol und den Südpol des Magnetes dem Magnetometer zuwendet, möge ein Unterschied in der Einstellung des Bifilar um n Scalentheile beobachtet werden. Dann ist, wie man leicht sieht, der Scalenwerth:

$$E = \frac{4}{r^3} \frac{M}{H} \frac{1}{n} \cdot$$

Denn der Magnet ändert die Intensität des magnetischen Feldes in den beiden Lagen um  $\pm 2 M/r^3$ .

Um dem Verfahren gleich eine praktische und einwurfsfreie Form zu geben, kann man dasselbe folgendermassen ausführen. Die Bestimmung von M/H werde an einem gewöhnlichen Magnetometer (Spiegelbussole) vorgenommen, indem der Magnet M der Nadel desselben auf denselben grossen Abstand r wie oben genähert wird, und zwar von Osten oder Westen (in der Gauss'schen ersten Hauptlage). Man lese das Magnetometer ab, kehre den Stab M herum und beobachte die Aenderung der Einstellung um n' Sc. Th. Es sei a' der Scalenabstand bei dem letzteren Versuche. Dann ist nach bekannten Regeln:

$$\frac{n'}{2a'} = \frac{4}{r^3} \frac{M}{H}$$
  $\frac{M}{H} = \frac{r^3 n'}{8 a'}$ , also  $E = \frac{n'}{n} \frac{1}{2a'}$ .

2. Bestimmung des Scalenwerthes mit dem Torsionskreise. Noch einfacher, von jeder Voraussetzung unabhängig und vollkommen genügend ist die folgende Benutzung des Torsionskreises.

Wie bekannt1) ist der Scalenwerth aus dem Torsions-

<sup>1)</sup> Aus der Anm. p. 587 zu ersehen, wenn man  $q=90^{\circ}$  setzt. Vgl. Wild, Ann. phys. Centr.-Obs. St. Petersb. p. 61. 1878.

winkel a der bifilaren Aufhängung, welcher die zum Meridian senkrechte Stellung bewirkt, gegeben als:

$$E = \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{2a},$$

wo a den in Scalentheilen gemessenen Abstand der Scala vom Spiegel bedeutet. Man beobachte also die Einstellung des Instrumentes an der Scala, nehme den Magnet aus seinem Lager und lege ihn mit verkehrten Polen wieder ein. Alsdann wird man, um den Spiegel auf die alte Einstellung zurückzuführen, den Torsionskreis um einen gewissen Winkel drehen müssen. Die Hälfte dieses Winkels ist gleich a.

Je nach dem Durchmesser der Suspensionsrollen kann man dem Instrument eine beliebige Empfindlichkeit geben. Denn nach dem Fadenabstand richtet sich der Torsionswinkel  $\alpha$ , und der Scalenwerth hat zwischen dem Winkel  $\alpha=0$  und  $\alpha=90^{\circ}$  alle Werthe zwischen  $\infty$  und 0. Ein Scalenwerth von einigen Zehntausendteln genügt aber, und eine sehr bedeutende Empfindlichkeit bringt, abgesehen von der mit ihr verbundenen grösseren Unsicherheit der Einstellung durch die Kleinheit des Fadenabstandes, den Nachtheil mit sich, dass der Magnet sich beträchtlich aus der transversalen Stellung entfernt, und dass dadurch die Proportionalität zwischen Ausschlag und erdmagnetischer Variation Einbusse erleidet.

Die Verhältnisse sind deswegen so gewählt, dass der Torsionswinkel  $\alpha$  etwa  $45^{\circ}$  beträgt. Dann ist  $\operatorname{ctg}\alpha=1$ , und ein Scalenabstand von 2000 bis 3000 Scalentheilen bewirkt also einen Scalenwerth von  $^{1}/_{4000}$  bis  $^{1}/_{6000}$ . Man kann also H leicht auf  $^{1}/_{10000}$  ablesen. Auch der von Wild  $^{1}$ ) neuerdings vorgeschlagene Reductionsfactor 0,0005 lässt sich durch den geeigneten Scalenabstand leicht erzielen.

Correctionen. Eine Temperaturerhöhung schwächt den Magnetismus des Stabes und lässt deswegen den Erdmagnetismus zu klein erscheinen. Zugleich ändert die Temperatur den Abstand und die Länge der Fäden. Bei uns bestehen die Aufhängungsrollen und die Drähte selbst aus

s auf

ernntem neter

onen hert.

des nter-

der

chen

urfsissen

delben von age).

Th.

or-

zung Be-

ions-

setzt.

<sup>1)</sup> Wild, Mélanges St. Pétersb. p. 525. 1881.

di

d

Messing. Ist also  $\mu$  die in Bruchtheilen des Stabmagnetismus gemessene Abnahme desselben auf  $1^0$  Temperaturzunahme, bedeutet ferner  $\beta$  den Ausdehnungscoëfficienten des Messings, so hat man bei der Beobachtungstemperatur t zu dem beobachteten dH/H hinzuzufügen:

$$(t-t_0)(\mu+\beta),$$

um die Ablesung auf eine Normaltemperatur  $t_0$  zu reduciren.

Für unseren Magnet wurde  $\mu=0{,}00034$  gefunden 1); 0,00002 als Ausdehnungscöfficient des Messings gesetzt, bekommen wir  $\mu+\beta=0{,}000\,36$ . Die Temperaturen müssen also auf 0,3° beobachtet werden, wenn der aus ihnen stammende Fehler nicht über  $^1/_{10000}$  steigen soll.

Was das Zusammenwirken der Torsionselasticität der Aufhängefäden mit dem bifilaren Moment betrifft, so beträgt das Torsionsmoment unserer dünnen Drähte überhaupt nur weniger als den hundertsten Theil des gesammten Momentes und kann für unsere Zwecke vollkommen ausser Betracht bleiben.

## 3. Intensitätsvariometer mit Ablenkungsstäben.

Genau entsprechend der den Magnet im Bifilarmagnetometer transversal stellenden statischen Directionskraft der Fäden kann man auch magnetische Ablenkungskräfte mit dem Erdmagnetismus in Concurrenz treten lassen. Lenkt man eine gewöhnliche Spiegelbussole durch genäherte Magnete um 90° ab, so hat man ein Variationsinstrument für die Stärke des Erdmagnetismus, welches gerade wie das Bifilarmagnetometer zu behandeln ist.<sup>2</sup>) Denn wenn D die

<sup>1)</sup> Vgl. üb. die Bestimmung von  $\mu$ z. B. Wild, Melanges St. Pétersb. p. 165. 1880.

<sup>2)</sup> Intensitätsvariometer mit Deflectoren sind bekanntlich sehon von Lamont bei seinen ausgedehnten Arbeiten über den Erdmagnetismus angewendet worden und werden auch in magnetischen Observatorien gebraucht. Aber merkwürdigerweise hat Lamont keine Ablenkung um 90° eintreten lassen, sodass die Angabe der Instrumente durch die erdmagnetische Declination beeinflusst wird und dass also die letztere Grösse gleichzeitig beobachtet und in Rechnung gesetzt werden muss (Lamont, Erdmagnetismus p. 207). Lamont sagt: man könne die Nadel auch senkrecht ablenken, brauche dann aber noch eine Ergänzung, die das In-

durch die genäherten Magnete ausgeübte constante Directionskraft an dem Orte der Nadel bedeutet,  $90 + \alpha$  den Winkel, welchen diese Kraft mit dem erdmagnetischen Meridian bildet, so hat man offenbar:

## $H = D \sin \alpha$ ,

also im wesentlichen die Verhältnisse des Bifilarmagnetometers.

Die ablenkende Kraft kann durch einen z. B. von unten oder von oben genäherten Magnet hervorgebracht werden, sodass aus jedem Galvanometerspiegel mit Astasirungsvorrichtung ein Variationsinstrument für die erdmagnetische Intensität improvisirt werden kann. Weit günstiger für die Constanz aber ist es, wenn man mit Lamont ein Paar von Magneten seitlich nähert.

Einen beträchtlichen ferneren Vortheil endlich erzielt man durch die Anwendung von zwei gleichen Magnetpaaren, welche aus den beiden Hauptlagen wirken. Denn hierdurch lässt sich erstens das magnetische Feld der Stäbe in der Nachbarschaft ihres Mittelpunktes weit constanter einrichten als mit zwei Stäben. Zweitens aber erreicht man die Annehmlichkeit, dass die Fernwirkung des ganzen Instruments auf die Wirkung der Magnetometernadel beschränkt wird, welche aus einem kleinen Stahlspiegel bestehen kann. Denn die magnetische Fernwirkung zweier gleicher, entgegengesetzt gerichteter Magnete nimmt nach der vierten Potenz der Entfernung ab, wird also schon bei mässigen Abständen praktisch gleichgültig.

4. Ueber das magnetische Feld von vier gleichen Magnetstäben.

Es sollen um einen Punkt vier gleiche Magnete so gelagert werden, dass ihr magnetisches Feld in der Nachbarschaft dieses Punktes möglichst constant sei.

iren. en¹); , be-

tam-

etis-

ırzu-

des

t zu

der rägt nur ntes acht

der mit enkt für Bidie ersb.

von smus n geg um erdrösse ont,

auch

s In-

strument complicirter mache, weswegen er die theilweise Ablenkung vorzieht. Das Lamont'sche Instrument gebraucht Ablenkungsstäbe, die zu der Nadel senkrecht gestellt werden. Damit ist natürlich eine stabile Transversalstellung der letzteren nicht zu erzielen. Aber ich sehe den Nutzen der Senkrechtstellung der Magnetstäbe nicht ein.

1) Zwei Magnete mögen sich in der ersten Hauptlage je im Abstande r von dem Punkte befinden, d. h. mit ihren Längsaxen in der Richtung von r und mit gleichgerichteten Polen, der eine z. B. östlich, der andere westlich von dem Punkte gelagert sein. M bedeute den Magnetismus jedes Stabes; in dem Punkte befinde sich ein Magnetpol von der Stärke Eins.

Die von beiden Stäben zusammen ausgeübte Kraft beträgt dann:

 $4\frac{M}{r^3}$  . The same substitution of the s Verschiebt man den Punkt um die kleine Strecke o nach Osten oder Westen, so wird die Kraft, unter Vernachlässigung der Glieder mit og u. s. w :

$$\frac{2\,M}{(r+\varrho)^3} + \frac{2\,M}{(r-\varrho)^8} = 4\,\frac{M}{r^3} + \,24\,M\,\frac{\varrho^2}{r^5}\,.$$

Wird aber der Punkt um o' nach Norden oder Süden verschoben, so ist die Kraft jetzt1):

1) Um die Fernwirkung eines Magnets auf einen schräg gelegenen Punkt zu berechnen, ist es meistens am einfachsten, wenn man den Magnet (wie eine Kraft) in zwei Componenten parallel und senkrecht zur Verbindungslinie zerlegt. Wie man leicht zeigen kann, ist diese Substitution, welche meines Wissens nirgends erwähnt wird, immer gestattet. Von diesen beiden Magnetcomponenten wirkt dann die eine aus der ersten, die andere aus der zweiten Hauptlage.

Nennen wir für unseren Fall e den Winkel eines Magnets mit der Verbindungslinie nach dem um o' verschobenen Punkte, so sind die beiden Componenten also M cos e und M sin e. Der Abstand des Magnets von dem Punkte sei  $R = \sqrt{r^2 + \varrho'^2}$ . Der Punkt erfährt dann nach der Verbindungslinie die Kraft  $2M\cos\varepsilon$ .  $R^{-3}$  und senkrecht darauf  $M\sin\varepsilon$ .  $R^{-3}$ , wobei  $\cos \varepsilon = r/R$  and  $\sin \varepsilon = \varrho'/R$ . Die beiden Kräfte sind also beziehungsweise:

$$k_1 = 2\,M\frac{r}{R^4} \qquad \text{und} \qquad k_3 = M\frac{\varrho'}{R^4}.$$

Beide Kräfte liefern ostwestliche Componenten, die aber einander entgegengesetzt gerichtet sind, nämlich:

$$k_1\,\cos\,\varepsilon = 2\,M\frac{r^2}{R^5} \quad \text{ und } \quad k_2\sin\,\varepsilon = M\frac{\varrho^{'2}}{R^5}\,.$$

Ziehen wir beide Componenten voneinander ab, ersetzen R durch  $Vr^2+\varrho'^2$ , entwickeln in eine Reihe und vernachlässigen wieder e4 und höhere Potenzen, so erhalten wir als ostwestliche Kraft:

$$4\frac{M}{r^3}-12M\frac{q^{'3}}{r^5}$$
.

2) Das andere Magnetpaar wirke auf den magnetischen Punkt je aus dem Abstande r' aus der zweiten Hauptlage und so, dass die Kraft sich zu derjenigen des ersten Paares addirt. Die Magnete liegen also nach unserer Annahme im Norden und Süden von dem Punkte quer zur Verbindungslinie und mit einer entgegengesetzten Polrichtung wie das erste Paar.

Auf den Mittelpunkt wirkt das zweite Paar dann mit der Kraft: 2M

Verschieben wir den Punkt um  $\varrho$  nach Osten oder Westen, so wird die Kraft<sup>1</sup>):

$$2\frac{M}{r^{'3}} - 9M\frac{q^2}{r^5}$$
.

Eine Verschiebung um o' nach Norden oder Süden aber gibt:

$$\frac{M}{(r'+\varrho')^3} + \frac{M}{(r'-\varrho')^3} = 2\frac{M}{r'^3} + 12M\frac{\varrho'^3}{r'^5}.$$

Nun sollen diese zwei Magnetpaare zusammen wirken, indem sie in der angegebenen Weise um den Punkt gelagert sind. Dies gibt für den Mittelpunkt die Kraft:

$$M\left(\frac{4}{p^3} + \frac{2}{p^{\prime 3}}\right)$$
.  
 $M\frac{2r^2 - {\varrho^{\prime}}^2}{(r^2 + {\varrho^{\prime}}^2)^5/e} = 2\frac{M}{r^3} - 6M\frac{{\varrho^{\prime}}^2}{r^5}$ .

Die gleiche Kraft in dieser Richtung liefert der gegentiberstehende Magnet, beide zusammen also liefern als ostwestliche Kraftcomponente den im Texte gegebenen Ausdruck.

Dass die nordsüdlichen Componenten sich aufheben, ist leicht zu sehen.

1) Man erhält nämlich (wie in der vorigen Note) die ostwestlichen Kraftcomponenten von den beiden Magneten, in welche der Stab sich zerlegt:

$$M = \frac{r'^2}{(r'^2 + \varrho^2)^{5/2}} \quad \text{und} \quad -M = \frac{2 \varrho^2}{(r'^2 + \varrho^2)^{5/2}},$$

zusammen also:

$$M \frac{r'^2 - 2\varrho^2}{(r'^2 + \varrho^2)^{5/2}} = \frac{M}{r'^3} - \frac{9}{2} M \frac{\varrho^2}{r'^5}.$$

Beide Magnete zusammen geben das Doppelte, und die anderen Componenten heben sich auf.

ihren dem jedes n der

tlage

ke ę

ft be-

üden

genen

n den senkkann, wird, un die

t der e beiagnets ch der  $R^{-3}$ , so be-

ent-

+ \(\rho'^2\),
e Po-

Wird der Punkt um  $\varrho$  nach der Verbindungslinie des ersten Paares verschoben, so kommt hinzu:

die

De

er

die

L

m

dü

C

SC

el

b

$$M\varrho^2\left(\frac{24}{r^5}-\frac{9}{r^{'5}}\right)$$

bei der Verschiebung um  $\varrho'$  nach der Verbindungslinie des zweiten Paares aber:

$$M\varrho'^{2}\left(-\frac{12}{r^{5}}+\frac{12}{r'^{5}}\right).$$

Durch die Wahl des Verhältnisses r/r' könnte man einen dieser Ausdrücke zum Verschwinden bringen, beide zugleich allerdings nicht. Jedenfalls wird die Summe der Correctionen durch das Zusammenwirken beider Paare verkleinert. Da wir keinen Grund haben, eine von beiden Richtungen zu bevorzugen, so wollen wir r/r' so wählen, dass die Inconstanz des magnetischen Feldes nach allen Seiten gleich klein wird. Dies liefert die Bedingung:

$$\frac{24}{r^5} - \frac{9}{r'^5} = -\frac{12}{r^5} + \frac{12}{r'^5}$$
 oder  $\frac{r}{r'} = \sqrt[5]{\frac{19}{r}} = 1,12.$ 

Hiermit erhält man die Intensität des magnetischen Feldes von den vier Magneten M zusammengenommen, — nämlich zwei aus der ersten Hauptlage im Abstande r, zwei aus der zweiten Hauptlage im Abstande r'=r/1,12 wirkend — im Abstande  $\varrho$  von ihrem Mittelpunkte gleich;

$$6.8\frac{M}{r^3} + 8.6\frac{M}{r^5}\varrho^2 = 6.8\frac{M}{r^3}\left(1 + 1.3\frac{\varrho^2}{r^2}\right)$$

Vergleicht man das so um den Mittelpunkt entstandene Magnetfeld mit demjenigen, welches ein einziges Magnetpaar, wie bei Lamont, hervorbringt, so ist die relative Inconstanz des letzteren erheblich ungünstiger. Denn dieselbe beträgt bei einer Verschiebung in der Verbindungslinie der Magnete 6  $\varrho^2/r^2$ , senkrecht dazu  $-3\,\varrho^2/r^2$ . Sind also, etwa durch die nicht vollkommen feste Aufstellung, Verschiebungen der Nadel von dem Betrage  $\varrho$  möglich, so ist die relative Unsicherheit von  $9\,\varrho^2/r^2$  im Verhältniss 9:1,3, also siebenmal grösser als bei uns. Da nun aber bei uns für eine bestimmte Wirkung auf den Mittelpunkt die Abstände r selbst grösser werden, weil ja die Wirkung des zweiten Magnetpaares die des ersten unterstützt, so wird der Vortheil noch

esten

des

man der der vereiden hlen,

chen men, de r, /1,12 ich;

dene paar, cone beder etwa ngen ative ben-

e beelbst gnetnoch etwas grösser, nämlich, wie man leicht nachrechnen kann, die Inconstanz des Magnetfeldes der vier Magnete etwa zehnmal kleiner, als wenn man nur ein Paar gleich grosser Magnete wirken lässt.

## Das Intensitätsvariometer mit vier Ablenkungsstäben. (Fig. 5. 6 Taf. VIII.)

Bei der Construction eines Intensitätsvariometers mit Deflectoren ist die unverrückbare Lage der Magnete in erster Linie ins Auge zu fassen. Deswegen befinden sich die Stäbe auf einem und demselben Metallrahmen. Auf Lamont's sinnreiche Elimination des Temperatureinflusses mittelst Compensationsstreifen, welche die Magnete tragen, dürfte im Interesse der Festigkeit Verzicht zu leisten sein. Compensirte Magnete anzuwenden besteht kein Hinderniss.

Holz ist wegen der Stabilität des Instrumentes ausgeschlossen. Die unteren Theile bestehen aus Kupfer und Messing, also aus Metallen, die sich mit der Temperatur so gut wie gleich stark ausdehnen. Der Dämpfer ist aus Okerer electrolytischem Kupfer verfertigt.

Den Ablenkungsstäben eine beträchtliche Grösse zu geben, würde den Vortheil bieten, dass man ihnen auch eine beträchtliche Entfernung von der Nadel geben kann, wodurch Aenderungen in der Position der letzteren einen geringeren Einfluss bekommen. Aber durch das Interesse an der Handlichkeit des Instruments, einer gleichförmigen Temperatur und an der raschen Folgsamkeit der Stäbe gegen die Temperatur ist hier eine ziemlich enge obere Grenze gesetzt. Man wird also von dem im vorigen Abschnitte behandelten Zusammenwirken der vier Stäbe mit Vortheil Gebrauch machen.

Das erforderliche magnetische Moment der Stäbe wird durch den zu gebenden Abstand bestimmt.

Die Nadel selbst wählt man von kleinen Dimensionen; sie besteht z. B. einfach aus einem Magnetspiegel. Soll das Fernrohr nicht im Azimut des magnetischen Meridians aufgestellt werden, so ist natürlich eine Trennung des Spiegels von der Nadel nothwendig, also über dem Dämpfer noch ein Kästchen für den Spiegel anzubringen.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. P. XV.

Aus den Fig. 5 u. 6, Taf. VIII, welche erstere die Theile des Instruments im Aufriss oder Durchschnitt darstellt, wird die Anordnung leicht verständlich sein. Ein Metallfuss trägt mittelst einer tellerartigen Vorrichtung mit abgedrehtem vorspringenden Rande den Messingrahmen, auf welchem die Ablenkungsstäbe sitzen. Das Mittelstück des Rahmens ist kreisförmig ausgedreht, mit einer Gradtheilung versehen und ist auf den Rand des Tellers aufgeschliffen. Es kann in beliebiger Stellung geklemmt werden. Die Magnete sitzen an aufgekröpften Ansätzen des Rahmens, sind daselbst in Schlitzen neben Theilungen verstellbar und von unten festzuschrauben.

Bei dem Gebrauche des Instruments als Intensitätsvariometer kommen diese Ansätze schräg gegen die Spiegelnormale zu stehen, stören also die Gesichtslinie nicht. Das

Mittelstück liegt tiefer als der Spiegel.

Der Magnetspiegel hängt in gewöhnlicher Weise an einem Torsionskreis innerhalb des Dämpfers.

Durch Abnahme der Ablenkungsstäbe oder des ganzen Rahmens mit denselben verwandelt sich das Instrument in ein gewöhnliches kleines Magnetometer. Dabei ist Vorsorge getroffen, dass man einen der Ansätze bequem abschrauben kann. Der Rahmen lässt sich dann in den Meridian orientiren, ohne dass der Spiegel verdeckt wird, und das Instrument wird dadurch zur Untersuchung des Moments schwacher Magnete vorzüglich geeignet, die man auf die Theilungen östlich und westlich auflegt.

# 6. Aufstellung des Variometers und Bestimmung des Scalenwerthes.

Man orientirt den Dämpfer ostwestlich. Die Magnete werden an der Theilung so gestellt, dass die Abstände des aus der ersten Hauptlage wirkenden Paares sich zu den anderen wie 1,12:1 verhalten. Je näher man sie dem Spiegel bringt, desto grösser wird der Scalenwerth des Instrumentes.

Der Abstand, welcher eine gewünschte Empfindlichkeit hervorbringt, lässt sich auch ohne eine besondere Bestimmung des magnetischen Moments der Stäbe folgendermassen genähert vorausbestimmen. Man stellt den Rahmen so, dass Theile alle vier Magnete dem Erdmagnetismus entgegenwirken, und t, wird probirt nun unter Innehaltung des Verhältnisses 1,12 dies trägt jenige Stellung der Magnete aus, in welcher sie die Nadel m vorgerade astasiren. Der diesem Zustande entsprechende Werth ie Abvon r möge ro heissen. Verlangt man nun, dass der Scalenkreiswerth gleich E werde, so hat man, wenn a den Abstand der nd ist Scala vom Spiegel bedeutet,  $r = r_0 (1 + 4a^2 E^2)^{-1/4}$  zu machen. beliein auf-

hlitzen

auben.

sitäts-

piegel-

. Das

einem

ganzen

ent in

rsorge

rauben

orien-

Instruwacher

lungen

es ....

agnete

de des nderen

bringt,

ichkeit

Bestim.

massen

o, dass

Nachdem die Magnete festgeschraubt sind, dreht man den Rahmen mit denselben, bis die Nadel senkrecht zum Meridian steht. Dabei lässt sich die richtige Stellung gerade so prüfen wie für das Bifilarmagnetometer p. 537 angegeben wurde. Kennt man aber den magnetischen Meridian, so beurtheilt man die Transversalstellung des Magnetspiegels aus dem im Fernrohr erscheinenden Scalentheil.

Auswerthung der Scale. 1. Dieselbe lässt sich natürlich genau so wie bei dem Bifilarmagnetometer durch Annäherung eines bekannten Magnets ausführen (p. 538).

2. Ist der Dämpfer des Instruments entfernbar (das Gehäuse etwa aus Serpentin gearbeitet) so ergibt sich aus der Schwingungsdauer t der transversalen Nadel und, nach Entfernung der Stäbe, aus der Schwingungsdauer  $t_0$  im Meridian der Scalenwerth:  $E = \frac{1}{2a} \frac{t_0^2}{t^2}.$ 

Diese und die obige Beziehung sind leicht nachzuweisen.

3. Ein drittes Verfahren bietet sich mittelst der Kreistheilung an dem Rahmen. Wenn nämlich die Horizontalintensität des Erdmagnetismus gleich H, die Intensität des Magnetfeldes von den Magneten gleich J und  $\alpha$  der Winkel, welchen die Kraft J mit der transversalstehenden Magnetnadel macht. so hat man:

$$\frac{H}{J} = \sin \alpha$$
, also  $\frac{dH}{H} = \cot \alpha d\alpha$ ,

gerade wie bei dem Bifilarmagnetometer. Einer Drehung der Nadel um  $d\alpha$  entspricht aber eine Verschiebung des Bildes der im Abstande a aufgestellten Scala um die Anzahl Scalentheile  $n=2a\,d\alpha$ . Es ist also:

$$\frac{dH}{H} = \frac{\operatorname{ctg} a}{2a} \cdot n$$

d. h. (ctg a) / 2a ist der Scalenwerth.

a lässt sich nun bestimmen, indem man nach erzielter Transversalstellung den Rahmen mit den Magneten so weit dreht, dass die Nadel dieselbe Stellung hat wie ohne den Rahmen. Das Visiren nach dem Spiegelbild einer schräg gelegenen Marke lässt diese Stellung erkennen.

ge

T

N

80

to

uı

gi

B

8

u

fu

E

0,

(a

gi

B

li

g

a

V

fi

8

d

1

Temperatur correction. Dem durch steigende Temperatur veränderten Magnetismus der Ablenkungsstäbe und der Ausdehnung des Rahmens entspricht eine scheinbare Zunahme des Erdmagnetismus. Ist wieder  $\mu$  der Temperaturcöfficient der Magnete,  $\beta$  der Ausdehnungscöfficient des Metalles, so hat man eine gefundene relative Intensitätszunahme des Erdmagnetismus um  $(\mu + 3\beta)(t - t_0)$  zu vermindern, um von der Beobachtungstemperatur t auf eine Normaltemperatur  $t_0$  zu reduciren.

# 7. Beobachtungen mit beiden Instrumenten.

1. Bifilarmagnetometer. Die Magnetisirung des Stabes erfolgte im Sommer v. J. Nach der Magnetisirung wurde der Magnet etwa eine Viertelstunde lang in Wasser gekocht; vor dem Aufstellen des Instruments noch 30mal von 12° auf 50° erwärmt.

Der Werth eines Scalentheils an einer Doppelmillimeterscala in 2800 mm = 1400 Scalenth. Abstand wurde von W. Kohlrausch mittelst eines Ablenkungsstabes (vgl. p. 538) zu 0,000 430, bez. 0,000 427 bestimmt, von mir mit dem Torsionskreis (vgl. ebenda) zu 0,000 433, im Mittel also zu 0,000 430. Die Uebereinstimmung genügt vollständig. Eine Millimeterscala im Abstande von 3000 mm würde also den Scalenwerth 0,0002 geben, welche Grösse derjenigen nahe kommt, welche Wild (l. c.) für die passendste erklärt.

Den Temperaturcoëfficient des Stabes fand Hr. Strouhal = 0,00035, Hr. W. Kohlrausch = 0,00033. Das Mittel, um den Ausdehnungscoëfficienten 0,00002 des Messings vermehrt, gibt 0,00036 als den Temperatureinfluss eines Grades in Theilen des Erdmagnetismus, sodass einem Grad eine Scalencorrection = 36/43 = 0,84 Sc. T. entspricht.

Aufgestellt wurde das Instrument am 11. Oct. v. J. Aus den seitherigen Beobachtungen ergiebt sich eine höchst befriediielter

weit

den

chräg

Tem-

und

e Zu-

atur-

des

itäts-

rmin-

rmal-

des

irung

asser

30mal

neter-

n W.

8) zu

sions-

0430.

neter-

werth

relche

ouhal

l, um

nehrt,

es in

calen-

is den

riedi-

gende Constanz der Angaben, denn die mittleren auf gleiche Temperatur reducirten Stände des Instruments im October, November und Januar geben nur etwa je 3 Scalenth. Unterschied, einer Abnahme des Stabmagnetismus um je etwa um <sup>1</sup>/<sub>750</sub> entsprechend. Dabei war die Temperatur im Observatorium keineswegs constant, sondern es wurde oft geheizt, und die Temperaturen schwankten von — 2° bis + 16°.

Das ist ein für einen noch jungen Magnetstab sehr günstiges Resultat.

2. Ablenkungsvariometer. Mit dem Instrument sind Beobachtungen erst seit kurzem angestellt worden. Der Scalenwerth wurde mit einem ablenkenden Stab bestimmt und 1,73 mal kleiner als bei dem Bifilarmagnetometer gefunden. Der Temperatureinfluss wurde durch Vergleichung mit dem Bifilar mittelst Heizen im Observatorium ermittelt. Er beträgt im ganzen 0,00065; diese Zahl, vermindert um 0,00009 als den dreifachen Ausdehnungscoöfficienten des Zinks (aus welchem bei dieser ersten Probe der Rahmen gebogen war), gibt den Temperaturcoöfficienten der Magnete allein zu 0,00056.

3. Vergleich beider Instrumente. Die gleichzeitige Beobachtung der so verschiedenartig construirten Apparate liefert den besten Maassstab für die Zuverlässigkeit ihrer Angaben. Die Curven, Fig. 7, Taf. VIII, enthalten einen Auszug aus zehntägigen Ablesungen beider Instrumente, theilweise von mir, theilweise freundlichst von Dr. Strouhal ausgeführt. Beide Instrumente standen in dem magnetischen Observatorium des physikalischen Instituts.

Die obere Linie gibt die wegen der Temperatur corrigirten Stände des Bifilars, die untere stellt das Ablenkungsvariometer dar, auf den Scalenwerth des Bifilars reducirt. In den ersten fünf Tagen weichen die Abstände beider Curven von einander um höchstens <sup>3</sup>/<sub>4</sub> Scalentheil von dem mittleren Abstand ab. Da grösstentheils nur einmalige Ablesungen vorgenommen wurden, so kann durch eine ungünstige Combination der Ablesungsfehler an den Scalen und den Thermometern ein Fehler von mehreren Zehnteln bewirkt werden. Am zweiten Tage wurde der Beobachtungsraum einige Stunden lang geheizt.

Im fünften Tage sieht man die Curve des Ablenkungsvariometers unterbrochen. Der Coconfaden des Stahlspiegels hatte sich durch elastische Nachwirkung verlängert und man musste den Spiegel um etwa ½ mm heben. Dadurch änderte sich die Einstellung um etwa ½ Scalenth. Innerhalb der letzten fünf Tage zeigen beide Instrumente wieder einen sehr gut übereinstimmenden Gang.

de

V6

he

pi

ni

M

ol

80

al hä

N

ro

(d

S

F

ar

di

dü

W

U

A

ste

m

de

ele

B

kö

WE

Es erscheint nach diesen Resultaten die Behauptung gestattet, dass die hier beschriebenen beiden transportablen Instrumente sich mit allen anderen Intensitätsvariometern an Brauchbarkeit vollkommen messen können.

Würzburg, Januar 1882.

# IV. Tangentenbussole für absolute Messungen, Spiegelgalvanometer, Electrodynamometer und metallfreies Magnetometer; von F. Kohlrausch.

funden. Der Pemperaturemfluss wirde durch Vergleichung

Die nachbeschriebenen grösstentheils für electrische Strommessung bestimmten Instrumente scheinen mir nach einigen Seiten Vorzüge vor den sonst gebräuchlichen Formen solcher Instrumente zu besitzen.

## 1. Metallfreies Magnetometer.

Eine nicht leicht zu berechnende Fehlerquelle bei absoluten magnetischen und Strommessungen bietet der Magnetismus der meisten Metalle.<sup>1</sup>) Von dem Messing ganz abgesehen, welches oft starke magnetische Störungen gibt, findet man auch das meiste käufliche Kupfer nicht unbeträchtlich magnetisch, sodass es, in die Nähe stärkerer Magnetnadeln gebracht, die letzteren merklich anzieht. Die Ursache davon ist jedenfalls ein leicht begreiflicher Eisengehalt des Kupfers. Deswegen habe ich schon vor längerer Zeit den Versuch gemacht, eisenfreie Kupferdämpfer electrolytisch darzustellen. Die so entstandenen Platten oder Rahmen erwiesen sich als sehr gut leitend, zeigten aber nun deutlich diamagnetische Eigenschaften, indem sie stärkere

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Lamont, Magnetismus p. 137.

Magnetnadeln deutlich abstiessen. (Der Diamagnetismus des Kupfers wurde bekanntlich schon von Faraday gefunden).

Kupfer mit einem solchen Eisen- oder Nickelgehalt zu versehen, dass Magnetismus und Diamagnetismus sich aufheben, wie z. B. Seebeck vorschlug, dürfte, wenn es selbst principiell möglich sein sollte, in der Ausführung auf Hindernisse stossen.

Man muss deswegen, um sich zu sichern, Metalle in der Nähe von Magneten von der Construction feinerer absoluter Messinstrumente möglichst ausschliessen. Für die zur Beobachtung nothwendige Dämpfung bietet sich die Töpler'sche Beruhigung mittelst Luftflügel.

Das kleine Magnetometer findet sich Fig. 1, Taf. VIII als Theil der Tangentenbussole gezeichnet. Dasselbe enthält von Metalltheilen nur kleine Kupferstücke, welche der Nadel nirgends nahe stehen.

Ein hölzerner Fuss trägt ein gleiches Gehäuse mit Glasrohraufsatz, auf welchem ein Torsionskopf befestigt ist. Ein
Coconfaden ist in die Oese eines Magnetspiegels fest eingeknüpft
(das oft beliebte Einhängen von Coconfäden mittelst loser
Schlingen gibt wegen der Unbestimmtheit der Torsion zu
Fehlern Veranlassung). Die Glasdeckplatte sitzt hier wie
an allen folgenden Instrumenten nach unten geneigt an dem
Gehäuse, um störende Nebenbilder der Scala auszuschliessen.

In den Magnetspiegel ist von unten ein etwa <sup>3</sup>/<sub>4</sub> mm dicker Kupferdraht eingeschraubt, der ein ebenfalls aus dünnem Draht gebogenes Quadrat von 46 mm Seite trägt, welches, mit Seidenpapier bespannt, als Dämpferflügel dient. Um nach Osten und Westen beobachten zu können, lassen sich Aufhängeöse und Dämpferflügel in dem Magnet vertauschen.

Die Dämpferbüchse, etwa 50 mm breit und hoch, besteht aus einem Glascylinder mit ebenem Kupferboden und mit einer oberen Fassung mit Bajonnettbefestigung unter dem Holzgestell. Damit nicht durch eine etwaige Reibung electrische Ladungen des Glases entstehen (welche z. B. an Bussolen, die man in der Tasche trägt, beträchtlich stören können), wurde das Glas versilbert und der Silberbeleg soweit abgeschabt, dass man hindurchsehen kann.

n, nd

rio-

atte

sste

sich zten

gut

ge-

blen

tern

ische nach rmen

i abagnez abgibt,
unbekerer
Die
Eisengerer

ectro-

oder

r nun irkere Zwei verticale einander gegenüberstehende Hälften eines dünnen Kupferbleches sind in die Dämpferbüchse eingesetzt und lassen zwischen sich einen Spalt von etwa 4 mm Breite für den Durchgang des Flügels. Von den Wänden der Büchse steht der Flügel etwa um 2 mm ab. Unter diesen Umständen betrug das Dämpfungsverhältniss zweier auf einander folgender Schwingungsbogen etwa 2,2.

Für gewöhnliche Zwecke kann man auch einen aus zwei Hälften bestehenden Kupferdämpfer anwenden, der etwa ebenso stark dämpft wie der obige Luftflügel. Beide zusammen geben das Dämpfungsverhältniss = 6.

## 2. Tangentenbussole für absolute Messungen.

Das für absolute Strommessungen gewöhnlich gebrauchte Instrument wird ohne Zweifel die Tangentenbussole mit der Nadel über einer Kreistheilung bleiben. Für die feinsten Messungen aber besteht auch hier das Bedenken wegen etwaigen Eisengehaltes der Nadelbüchse und vielleicht auch wegen des an der tragenden Spitze nicht ganz zu vermeidenden Stahles. Dann kommen die bekannten Ungenauigkeiten der Bussolenablesung und der Spitzenreibung. Die Fadenaufhängung der Nadel ist für grosse Ausschläge unbequem, lässt auch die Torsion im Resultate weniger einfach auftreten. Längere Nadeln verlangen die Correctionen wegen ihres Polabstandes, kurze Nadeln leiden an Reibung. Die Gaugain-Helmholtz'sche Einrichtung eignet sich wenig für absolute Messungen.

Das Fig. 1 Taf. VIII abgebildete Instrument ist darauf eingerichtet, dass entweder eine Bussole (Fig. 1a, Taf. VIII) oder das unter Nr. 1 beschriebene kleine Magnetometer eingesetzt werden kann. Grössere Mengen von Metall sind aus dem vorhin angegebenen Grunde vermieden.

Ein abgedrehter Kupferring, 4 mm dick, 8 mm breit und von 400 mm Durchmesser ist durch ein Dreieck von sehr altem Holze versteift und mittels desselben an einem starken Holzfusse befestigt. Nach dem Abdrehen ist der Ring unten aufgeschnitten, durch ein angeschraubtes Stück Elfenbein wieder verbunden und nach unten mit zwei geradlinigen 140 mm langen Kupferstreifen als Stromzuleitern versehen. Diese Streifen laufen, durch Glimmerblättchen getrennt, dicht nebeneinander. Sie werden durch zwei kleine Zwingen aus Hartkautschuk gehalten und sind unten durch ein Stückchen Hartkautschuk verbunden und daselbst regulirbar gestützt.

Um diese geradlinigen Zuleitungen in Rechnung zu setzen, berechnet man den Reductionsfactor des Instrumentes zuerst so, als ob der Ring geschlossen wäre, und zieht dann die Wirkung des Rechteckes zwischen den Mittellinien der beiden Streifen ab, d. i.:

which a degline ile 
$$\frac{al}{r^2} \frac{r + \frac{1}{2}l}{(r+l)^2}$$
,

wenn man *l* die Länge, *a* die zwischen den Mittellinien der Streifen gemessene Breite dieses Rechtecks nennt. Die Correction ist klein und lässt sich hinreichend genau ermitteln.

Von den Enden der Kupferstreifen, die von der Nadel 35 cm entfernt sind, kann man die Leitung mittels angeklemmter Drähte weiterführen, die man um einander windet, damit sie sicher keine merkliche Fernwirkung mehr ausüben.

Die Ausmessung des Ringes nimmt man an der inneren und der äusseren Begrenzungsfläche vor, je nach der verlangten Genauigkeit mit dem Maassstabe und einem Cirkel oder mit einem Comparator. Zu letzterem Zwecke löst man den Ring sammt dem Holzdreieck von dem Gestell und legt ihn unter oder vor die Mikroskope des Comparators. Da nicht angenommen werden kann, dass der Ring genau kreisförmig geblieben ist, so misst man mindestens ein Paar, besser mehrere Paare von conjugirten Durchmessern.

Mit einer Unsicherheit von höchstens 0,1 mm kann man direct auf die Kanten einstellen. Als ein Verfahren, welches die Messung à bout der inneren und äusseren Flächen enthält, bietet sich das folgende. Auf der einen inneren Fläche eines kleinen Metallwinkels befindet sich nahe dem Scheitel eine kleine Spitze. Mit dieser ritzt man die Vorderfläche des Ringes zweimal, während der andere Winkelschenkel gegen die Aussen-, resp. die Innenfläche des Ringes angedrückt bleibt. Der Winkel bekommt dabei von einem hölzernen

zu-

chte

der

ines

age-

mm

den

nter

eier

aus

egen auch meiauig-

nfach regen Die wenig

arauf VIII) meter sind

breit von einem t der Stück geradRadius, an den er angeschraubt ist, eine Führung. Es hat keine Schwierigkeit, den mittleren Halbmesser so auf einige Hundertel des Millimeters genau auszumessen.

Ueber die Messung mit Spiegel und Scala siehe unter Nr. 1; eine Kreistheilungsbussole auf einem Tischchen mit Stellschrauben siehe Fig. 1<sub>a</sub>, Taf. VIII.

## 3. Spiegelgalvanometer mit regulirbarer Dämpfung (Fig. 2 Taf. VIII).

Bei der Herstellung dieses Galvanometers wurden die folgenden Zwecke ins Auge gefasst. 1) Das Instrument soll klein, sehr leicht transportabel und sehr bequem aufstellbar sein. Eine mässig feste Aufstellung soll genügen, z. B. der Hörsaaltisch für die in der Vorlesung verlangten objectiven Darstellungen. Man will für gewöhnliche Zwecke eine starke Dämpfung haben, aber für Messungen mit schwingender Nadel, z. B. über Wärmestrahlung, soll die Dämpfung vermindert werden können. Die Durchbrechung des Multiplicators in zwei Hälften soll umgangen werden, ohne dass ein bedenklich grosser Torsionscoëfficient entstände. Das Instrument soll als Galvanometer für schwache Ströme in weiten Grenzen dienlich sein und besonders auch als Differentialgalvanometer gebraucht werden können.

Ausserdem wurde eine möglichst einfache Ausführung erstrebt.

Die Nadel (Spiegelmagnet von 18 mm Durchmesser) ist innerhalb eines Multiplicators aufgehängt, welchem man im Interesse eines nicht zu kurzen Aufhängefadens die Gestalt einer mit der längeren Axe vertical gestellten Ellipse gegeben hat. Die Ellipse hat eine lichte Breite und Höhe von 30, resp. 60 mm, der Rahmen ist 30 mm breit. Der Coconfaden ist durch eine kleine Oese im Multiplicator geführt und wird mittelst eines am vorderen Rande sitzenden Röllchens auf-

<sup>1)</sup> Eine Untersuchung darüber, wie weit diesen Ansprüchen durch die bekannten Spiegelgalvanometer von Weber, Magnus, Wiedemann, Thomson, Meissner-Meyerstein und Anderen Genüge geschieht, würde zu weit führen. Vereinigt sind die oben genannten Eigenschaften an keiner mir bekannten Construction, wenn auch einzeln zum Theil vollkommener vertreten als an unserem Instrument.

gewunden. Dadurch dass der tragende Faden eine Länge von etwa 20 mm hat, kann der Torsionscoëfficient auf die noch völlig zulässige Grösse von beiläufig 0,001 gebracht werden.

at

ge

er

nit

lie

oll

ar

er

en

ke

a.

ert

in

ch

oll

en

ter

ng

ist

im

alt

ge-

on

len

ird

uf-

rch

de-

ge-

en-

um

Der Kupferdämpfer, aus electrolytischem Okerer Kupfer gegossen, passt in den Rahmen und wird, wenn volle Dämpfung beansprucht wird, bis zu einem Anschlag über die Nadel geschoben. Eine kreisförmige Höhlung umgibt dann die Nadel; oberhalb derselben ist für den Coconfaden eine Rinne in dem Dämpfer (Fig. 2, Taf. VIII) gelassen. Durch theilweises oder gänzliches Herausziehen des Dämpfers kann die Dämpfung beliebig verringert werden.

Die Drahtwindungen bestehen aus zwei Paaren von Lagen, je aus zwei mit einander aufgewundenen Drähten gebildet. Die Empfindlichkeiten der dick- und dünndrähtigen Lagen verhalten sich ungefähr wie 1:10, sodass man über die vier Empfindlichkeitsstufen 1, 2, 10, 20 verfügt, und dass also Stromstärken, die sich wie 1:200 verhalten, noch passende Ausschläge geben, deren Tangenten den Stromstärken sehr nahe proportional sind. Die Widerstände betragen bei den einzelnen Lagen etwa <sup>1</sup>/<sub>4</sub>, resp. 30 S.-E. Man kann also mit den inneren Widerständen <sup>1</sup>/<sub>8</sub>, <sup>1</sup>/<sub>4</sub>, <sup>1</sup>/<sub>2</sub>, 15, 30, 60 S.-E. arbeiten. Der Anwendung anderer Drahtsorten steht natürlich nichts im Wege.

In dem feineren Drahte gibt der Strom von einem Daniell unter Einschaltung von 10 Millionen S.-E. noch einen deutlichen Ausschlag.

Mit Hülfe des Tischchens mit Regulirmagnet kann man wie an anderen Instrumenten die Empfindlichkeit beliebig steigern oder abschwächen, kann auch in jedem Azimuth beobachten. Um auch ohne Magnet wenigstens über zwei Beobachtungen zu verfügen, kann man den Magnetspiegel auch umhängen.

Das Dämpfungsverhältniss ohne Regulirmagnet beträgt etwa 3, durch Annäherung des Magnets lässt sich aperiodischer Zustand erzielen, wenn man die Schwingungsdauer etwa verdreifacht. 4. Unifilares Electrodynamometer, besonders für Wechselströme. (Fig. 3 Taf. VIII).

Das Weber'sche Electrodynamometer findet in neuerer Zeit eine immer vermehrte Anwendung. Um dem Instrumente mit der bifilaren Aufhängung eine grosse Empfindlichkeit zu geben, die z. B. für Widerstandsmessungen oft verlangt wird, muss man über eine bedeutende Länge der Aufhängedrähte verfügen, denn man kann den Fadenabstand nicht beliebig verringern, ohne die Constanz der Aufhängung einzubüssen. Ein transportables empfindliches Dynamometer lässt sich also nur mittelst eindrähtiger Aufhängung herstellen. Das hier zu beschreibende Instrument ist einfacher als die mir bekannten derartigen Constructionen von Quincke, (Edelmann) und von Frölich, (Siemens und Halske).<sup>1</sup>)

Die erste zu beantwortende Frage betrifft die zweite Zuleitung des Stromes zu der beweglichen Rolle. Man kann einen gespannten Draht dazu verwenden, der aber das Instrument bei geringerer Länge unempfindlich und bei grösserer Länge unbehülflich macht. Eine dünndrähtige Spirale lässt diese Nachtheile vermeiden. Allerdings bringt sie dafür einen anderen Uebelstand mit sich, nämlich dass kleine Neigungen des Dynamometers die Ruhelage wegen des Schubes durch diese Spirale beeinträchtigen, sodass eine sehr feste Aufstellung verlangt wird. Der Träger für eine solche Spirale wird an einem der Füsse des Instrumentes befestigt.

Soll dasselbe jedoch, seinem durch das Galvanometer nicht zu erzielenden Hauptzwecke gemäss, für rasch wechselnde Ströme gebraucht werden, so kann man an Stelle der metallischen Zuleitung eine solche mittelst Flüssigkeit und eintauchender Electrode anwenden, hierdurch jede Schwierigkeit beseitigen und zugleich den Vortheil einer Dämpfung erzielen.

S

Eine solche Electrode in Gestalt eines platinirten Platinbleches von etwa 35 mm Höhe und Breite ist innerhalb eines

Siemens u. Halske, Electrotechn. Zeitschr. 2. p. 14. 1881.
 Als dieser Aufsatz erschien, war mein Instrument schon im Gebrauch (vgl. Abh. d. Phys.-med. Ges. zu Würzburg, 21. Febr. 1880; Wied. Ann. 11. p. 653. 1880.)

1-

er

u-

h-

er-

af-

nd

ng

er

er-

er

e,

).1)

ite

nn [n-

rer

sst

en

en

ch

uf-

ale

ter

ide

al-

in-

eit

er-

tin-

nes

881.

uch

Inn.

Becherglases von einer eben solchen Electrode umgeben. Als Flüssigkeit empfiehlt sich etwa 20 procentige wässrige Schwefelsäure. Das Becherglas wird durch eine Bajonnetvorrichtung unter dem metallenen Fuss befestigt, von welchem aus zugleich die Zuleitung zur festen Electrode geschieht.

Die bewegliche Electrode ist mittelst eines Platindrahtes an einen Stift angeklemmt, der von der beweglichen Rolle herabkommt. Wegen der Oberflächenzähigkeit der Flüssigkeit ist natürlich dafür zu sorgen, dass das Electrodenblech ganz untertaucht.

Die bewegliche innere Rolle besteht aus einem leichten, mit etwa 0,7 mm starkem Draht bewickelten Elfenbeinrähmchen, welches durch vier verbindende Bügel versteift ist. (Fig. 3a Taf. VIII). Der vordere Bügel trägt den leichten Ablesespiegel, der hintere ein kleines Gegengewicht in Gestalt einer Hemmung, die das Anschlagen des Spiegelchens gegen die feste Rolle verhindert. In den unteren Bügel ist der Stift für die Electrode eingeschraubt.

Der obere Bügel endlich trägt ein vergoldetes kleines Doppelypsilon, welches mit dem Draht der beweglichen Rolle in leitender Verbindung steht. Mit diesem Ypsilon hängt die Rolle an einem Querstift aus Platin, der durch einen am Aufhängedraht (Messing von ½00 bis ½100 mm Durchmesser) befestigten Träger hindurchgesteckt ist. Der Aufhängedraht wird mittelst einer starken Glasröhre von einer über einem Kreise mikrometrisch verschiebbaren Torsionsvorrichtung getragen.

Der Rahmen der äusseren, festen Rolle besteht in seinen Seitentheilen aus Holz, und die messingene Hülse, auf welche der Draht aufgewunden wird, ist aufgeschnitten; beides, um eine Induction durch Wechselströme auszuschliessen. Ein hölzernes Mittelstück theilt die Rolle in zwei Theile und besitzt oben und unten Durchbohrungen, welche die Stifte der beweglichen Rolle frei durchlassen. Die beiderseitigen Drahthälften sind einzeln mit Klemmen versehen und können zu bekannten Zwecken hinter- und nebeneinander verbunden werden.

Der Gesammtwiderstand der äusseren Rolle sowie der-

jenige der inneren Rolle beträgt etwa 30 Q.-E. Der Strom von einem Daniell in 1000 Q.-E. gibt bei hintereinander geschalteten äusseren Rollenhälften und 2000 mm Abstand der Scala etwa 300 mm Ausschlag. Das Dämpfungsverhältniss mit Electrode betrug etwa 1,5. Durch grössere oder kreuzförmige Electroden kann man die Dämpfung vergrössern.

Die hier beschriebenen Instrumente sind von Hrn. Eugen

Hartmann in Würzburg ausgeführt worden.

Würzburg, Februar 1882.

# V. Bemerkungen über die mechanischen Grundlagen der Gesetze von Ohm und Joule; von E. Budde,

the leaks Bollo verhinder & do-den unteren Bingol ist der § 1. Das bekannteste aller electrodynamischen Phänomene, der stationäre galvanische Strom, ist nach der Kirchhoff'schen Theorie durch die Eigenthümlichkeit ausgezeichnet, dass bei ihm ruhende Electricitätsmengen mit bewegten in Wechselwirkung treten. Fälle dieser Art sind bekanntlich für die Theorie der electrodynamischen Anziehung von besonderem Interesse: es schien daher wünschenswerth, die Grundgesetze von Weber, Riemann und Clausius auf den galvanischen Strom als solchen anzuwenden. Um aber die Bedingungen des Problems diesen Gesetzen entsprechend zu formuliren, ist zunächst erforderlich, dass man sich eine bestimmte mechanische Vorstellung von den Beziehungen der freien Electricität zur strömenden mache, und dabei stellen sich erhebliche Schwierigkeiten heraus. Diese ganz zu lösen, ist mir nicht gelungen, doch glaube ich, dass die folgenden Betrachtungen wenigstens einiges zur Klärung des Weges beitragen können. Weild answelderen ind ollo I med alle and ollo I

§ 2. Die allgemeinen Bedingungen der Beharrlichkeit. Bei Behandlung des Stromes stellt man sich die Electricität als eine continuirliche und continuirlich bewegte Flüssigkeit vor. Diese Annahme, die eine Fiction sein mag,

om

ge-

der

188

uz-

en

rd-

no-

ch-

net,

lich

be-

die

auf

aber

eine

der

ellen

isen,

nden

eges

arrn die vegte

mag,

.

ist nicht blos erlaubt, sondern, streng genommen, geboten. Denn das Ampère'sche Elementargesetz und dessen Varianten, auf denen in letzter Linie die electrodynamischen Grundgesetze beruhen, sind im Grunde aufgestellt für eine fictive continuirliche Flüssigkeit, deren Strömung an die Stelle des wirklich im galvanischen Strom auftretenden Vorganges gesetzt wird. Genau genommen gelten also die electrodynamischen Gesetze für jene fictive Flüssigkeit, und es bedarf erst eines besonderen Nachweises, dass der in ihnen enthaltene Ausdruck mittlerer Strömungswirkungen auch auf die vereinzelte Bewegung discontinuirlicher Electricitätsmolecüle Anwendung findet.

Ob der Strom unitarisch oder dualistisch fliesst, lassen wir vorläufig dahingestellt sein; der Leser wird das Erforderliche leicht ergänzen. Er soll immer als ruhend vorausgesetzt werden.

Es sei nun ein stationärer electrischer Strom gegeben. Die in ihm bewegte Electricität hat an jeder Stelle eines Leiters eine gewisse Dichtigkeit o und eine gewisse Geschwindigkeit u. Der Begriff der Beharrlichkeit verlangt, dass o und u blos von den Coordinaten abhängen. Damit ist auch gesagt, dass die Electricität nach festen Stromlinien fliessen muss. Ebenso verlangt jener Begriff, dass die an' jeder Stelle des Stromkreises thätige Kraft eine blosse Function der Coordinaten sei, also dass sie nach unveränderlichen Kraftlinien wirke und eine Potentialfunction V habe. Mehr noch, da u von der Zeit t nicht abhängt, und in V, auch wenn man berücksichtigt, dass electrodynamische Werthe desselben einzusetzen sind, jedes u durch die Coordinaten ersetzt werden kann, so muss sich die electrodynamische Potentialfunction V für den besonderen Fall des stationären galvanischen Stromes auf eine Potentialfunction im gewöhnlichen Sinne des Wortes reduciren, d. h. auf eine solche, die die Zeit nicht enthält und die Herstellung der Kraftcomponenten durch einfache Differentiation erlaubt.1)

Hr. J. Fröhlich in Buda-Pest hatte die Freundlichkeit, mir die Abhandlung, welche er über nahe denselben Gegenstand in den Abh. der

G

sti

F

tis

ha

Fo

be

de

wü

ho

scl

scl

No

(1)

WO

de

ist

bei

ist

dei

Fo

ka

ger

dei

kri

un

set

Ba

VOI

An Th

in

die

nov

Dagegen folgt nicht allgemein aus dem blossen Begriff der Beharrlichkeit, dass die Stromlinien mit den Kraftlinien identisch sind (der Saturnsring ist z. B. angenähert ein stationärer Strom von Materie, bei dem die Stromlinien auf den Kraftlinien senkrecht stehen); wohl aber ergibt sich das für den electrischen Strom daraus, dass bei diesem an jeder Stelle eine widerstehende Kraft vorhanden ist, welche die dort gebildete lebendige Kraft der Strömung in unmessbar kurzer Zeit vollständig in Wärme umsetzt. Denn dem entsprechend wird die Geschwindigkeit u an jeder Stelle neu gebildet, fällt also überall in die Richtung der Kraft.

Es liegt endlich in der Natur der Electricität, dass electromotorische Kräfte im Innern eines homogenen Leiters auf freien Ladungen beruhen müssen. Diesen Ladungen schreiben wir nunmehr das vorhandene V zu. Doch muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob die Kräfte dV/ds an jeder Stelle des homogenen Leiters die einzig wirksamen sind, oder ob neben ihnen noch verlorene Kräfte auftreten, die ihren Grund in der Constitution der strömenden Electricität, inbsesondere in ihrer Beziehung zu den Molecülen des leitenden Stoffes haben. Die Beharrlichkeit der Stromerscheinungen verlangt, dass auch die Vertheilung der freien Electricität beharrlich sei.

. Zu den im Vorstehenden festgelegten allgemeinen Bedingungen müssen nun noch, um die Theorie des Stromes vollständig zu machen, zwei Annahmen treten, nämlich

1) eine Formel für V,

2) eine Annahme über den Zusammenhang zwischen je zweien von den Grössen: treibende Kraft und Geschwindigkeit oder Geschwindigkeit und Widerstandswirkung. Diese Annahme ist so zu formuliren, dass sie die von Ohm und Joule gewonnenen Erfahrungssätze wiedergibt. Als Ohm'sches Gesetz I bezeichne ich im Folgenden die alte Ohm'sche Formel J = E/W (für den Gesammtstrom), als Ohm'sches

Ung. Acad. 7. p. 24. 1880 veröffentlicht hat, in deutscher Uebersetzung mitzutheilen. Er behandelt bei seinen Differentiationen V als explicite Function von t; auf Grund des Vorstehenden kann ich mich mit diesem Verfahren nicht ganz einverstanden erklären, und glaube wenigstens, dass es mit Vortheil durch ein einfacheres zu ersetzen ist.

Gesetz II den Satz, dass auf dem einzelnen homogenen Leiterstück ein Gefälle der Potentialfunction auftritt, welches der Formel  $J=(V_1-V_2)/w$  entspricht, wo  $V_1$  und  $V_2$  die Potentialwerthe an den beiden Enden, w der zwischen ihnen enthaltene Widerstand ist. Das Wort "Widerstand" hat in allem Folgenden seine galvanologische Bedeutung; wo der Begriff Widerstand im gewöhnlichen mechanischen Sinne vorkommt, bezeichne ich die Grösse, welche man in der Mechanik ponderabler Körper "Widerstand pro Mengeneinheit" nennen würde, als "verzögernde Kraft des Widerstandes".

§ 3. Kirchhoff-Riemann'sche Annahme. Kirchhoff geht bei seiner allbekannten Ableitung des Ohm'schen Gesetzes aus von der Annahme einer Beziehung zwischen der Stromdichte i und dem Gefälle dV/dN (wo N die Normale des betrachteten Flächenelements ist). Sie lautet

$$(1) i = -\lambda \frac{dV}{dN},$$

u

-

-

g

e

b

38

ì.

6-

es

je

g-

se

 $\mathbf{n}\mathbf{d}$ 

a'-

he

es

mg

cite

em lass wo λ die Leitungsconstante. Das betrachtete Flächenelement denken wir uns als Element der Niveaufläche von V; dann ist N die Strömungsrichtung. Diese Gleichung bezieht sich bei Kirchhoff nur auf das Innere homogener Leiter, und ist gleichbedeutend mit dem Satze: "Die Stromdichte ist der wirksamen Kraft an jeder Stelle proportional". In der Form dieses Satzes erlaubt sie eine Verallgemeinerung; sie kann auch auf die nicht homogenen Theile der Leitung angewendet werden. Riemann¹) hat dies ausgeführt, aber mit der beschränkenden Voraussetzung, dass die Scheidungskräfte, welche den Anstoss zur Strömung geben, nur in einer unendlich dünnen Schicht wirksam seien. Diese Voraussetzung ist bekanntlich nicht genau und kann z. B. bei Batterien mit ineinander diffundirenden Stoffen sehr weit von der Wahrheit abweichen; ausserdem ist die gegentheilige Annahme leicht zu behandeln und liefert eine Ergänzung der Theorie, indem sie eine nähere Betrachtung der Verhältnisse in nicht homogenen Strecken gestattet. Wir nehmen also die etwas verallgemeinerte Riemann'sche Berechnung vor.

<sup>1)</sup> Riemann-Hattendorf, Schwere, Electr. u. Magnetismus. Hannover 1876. p. 221.

In einem Stromfaden s wirken an irgend einer Stelle auf die Electricität erstens eine Scheidungskraft, deren in die Stromrichtung fallende Componente S heissen möge, und zweitens das Potentialgefälle -dV/ds der freien Electricität. Der Querschnitt des Fadens sei  $\omega$ ; dann unterliegt die im Fadenelement enthaltene Electricitätsmenge  $\omega \varrho ds$  der Beschleunigung (S-dV/ds). Wir machen die Grundannahme, dass die Stromdichte i dieser Beschleunigung proportional sei, also:

$$(2) i = \lambda \left( S - \frac{dV}{ds} \right).$$

Die Arbeit, welche von jener Menge in der Zeit dt geleistet wird, ist dann:

(3) 
$$dAdt = \left(S - \frac{dV}{ds}\right)\omega \varrho ds. u dt,$$

oder, da  $\omega \varrho u$  gleich der Intensität J des Stromfadens ist:

(4) 
$$dA dt = J \left( S - \frac{dV}{ds} \right) ds \cdot dt = J^2 \cdot \frac{1}{\lambda \omega} \cdot ds dt,$$

letzteres nach Gl. (2).

Für die Arbeit A, welche die bewegenden Kräfte in der Zeiteinheit am ganzen Stromfaden leisten, ergibt sich mit (4):

(5) 
$$A = J \int \left( S - \frac{dV}{ds} \right) ds = J^2 \int \frac{1}{k\omega} ds,$$

wo die Integrale über den ganzen Fadenkreis zu nehmen sind. Da  $\int dV/ds \cdot ds = 0$ , bleibt:

te

b

d

de

be

W

ei ri

SC

at

K

(6) 
$$A = J \int S ds = J^2 \int \frac{1}{\lambda \omega} ds,$$

oder, da  $\int Sds$  der Definition von E und  $\int (1/\lambda \omega) ds$  der von W genügt:

$$(7) A = JE = J^2W,$$

d. i.: Ohm I und Joule's Gesetz für den Gesammtstrom. Für homogene Fadenstrecken ist S=0, und man erhält ohne weiteres die bekannten Ergebnisse von Kirchhoff und Clausius. Ist die Strecke  $s_1$   $s_2$  nicht homogen, so wird, wenn ihr Widerstand w ist:

(8) 
$$A_{1-2} = J \int_{-\infty}^{s_2} \left( S - \frac{dV}{ds} \right) ds = J^2 w.$$

Bringen wir die Gleichung auf die Form:

(9) 
$$J \int S ds = J(V_1 - V_2) + J^2 w,$$

so liefert sie einen Ausdruck für den Betrag der Arbeit, den die Scheidungskräfte auf der Strecke s, s, thun. Wird diese Arbeit selbst aus der im Leiter vorhandenen Wärme entnommen, wie bei thermoelectrisch wirksamen Berührungsstellen, so stellt der erste Theil auf der rechten Seite das Peltier'sche Phänomen dar.

Schreiben wir Gl. (2):

lle

in

nd

ät.

im

Be-

ne.

nal

stet

ist:

(4):

nmen

r von

strom.

tohne

Clau-

nn ihr

$$\frac{dV}{ds} = S - \frac{i}{\lambda},$$

so liefert sie für eine homogene Strecke s, s, in bekannter Weise das Ohm'sche Gesetz II. Für eine nicht homogene Strecke wird:

(11) 
$$V_{2}-V_{1} = \int_{s_{1}}^{s_{2}} S ds - \int_{s_{1}}^{s_{2}} \frac{i}{\lambda} ds$$

$$= \int_{s_{2}} S ds - Jw.$$

$$= \int_{s_1}^{s_2} S ds - Jw,$$

Kette ebenso gross wie bei offener".

Wäre die Strecke s<sub>1</sub> s<sub>2</sub> allein vorhanden oder der Strom ausserhalb derselben geöffnet, so würden sich die Scheidungskräfte mit dem Potentialgefälle ins Gleichgewicht setzen, und die Bedingung dafür wäre offenbar  $V_2 - V_1 = \tilde{f} S ds$ . Das Integral  $\int Sds$  ist also die Niveaudifferenz zwischen  $s_2$  und  $s_1$ bei geöffneter Kette. Und Gl. (12) sagt aus: "Die Niveaudifferenz zwischen s, und s, bei geschlossener Kette ist um den durch den Strom hervorgebrachten Abfall Jw kleiner als bei geöffneter Kette". Wendet man dies auf den Fall an, wo die Strecke s, s, verschwindend klein ist, und auf ihr ein rasches Ansteigen der Potentialfunction statthat (Berührungsflächen der gewöhnlichen galvanischen Kette), so verschwindet Jw, und man erhält den von Ohm hypothetisch ausgesprochenen Satz: "Die Niveaudifferenz zwischen den beiden Seiten einer Berührungsfläche ist bei geschlossener

Wir können endlich noch i nach den Axenrichtungen

eines festen Coordinatensystems in drei Componenten  $i_x,\,i_y,\,i_z$  zerlegen. Es wird dann:

$$\begin{cases} i_x = \lambda \left( S \cos(x, s) - \frac{dV}{dx} \right), & i_y = \lambda \left( S \cos(y, s) - \frac{dV}{dy} \right), \\ i_z = \lambda \left( S \cos(z, s) - \frac{dV}{dz} \right). \end{cases}$$

Nun muss bekanntlich  $di_{\pi}/dx + di_{y}/dy + di_{z}/dz = 0$  sein. Wendet man dies auf die vorstehenden Gleichungen an, so erhält man:

(14) 
$$\Delta V = \frac{dS\cos(x,s)}{dx} + \frac{dS\cos(y,s)}{dy} + \frac{dS\cos(z,s)}{dz}.$$

Ist die Form von V bekannt, so kann diese Gleichung zur Bestimmung des Verhaltens der freien Electricität dienen. Für homogene Leitertheile zieht sie sich ohne weiteres auf Kirchhoff's  $\Delta V=0$  zurück. Für das Innere nicht homogener Theile sieht man aus ihr, dass daselbst freie Ladungen vorkommen.

Die Uebertragung vom Stromfaden auf körperliche Leiter übergehen wir als bekannt.

§ 4. Annahme über den Widerstand. man die Theorie der galvanischen Strömung ganz an mechanische Vorstellungen anzulehnen, so hat man die im Strome auftretenden Geschwindigkeiten als Erzeugnisse von Resultanten aufzufassen, in welche die verzögernde Kraft des Widerstandes eingeht. Es liegt also nahe, der Betrachtung eine Hypothese über die Abhängigkeit dieser verzögernden Kraft von der Strömungsgeschwindigkeit zu Grunde zu legen, und man findet leicht, dass für Drähte mit incompressibler Strömung die Hypothese genügt: "Die verzögernde Kraft des Widerstandes ist der Strömungsgeschwindigkeit proportional. Diese Annahme ist denn auch schon öfter (von Briot, Wiedemann, Edlund, der indessen die beiden Bedeutungen des Wortes Widerstand miteinander verwechselt hat, von v. Bezold, mir selbst) ausgesprochen und vor vier Jahren von v. Bezold in seiner Abhandlung: "Die Theorie der stationären Strömung u. s. w."1) näher behandelt worden. Ich muss in-

n

e

k

cl

al

de

fu

A

SC

de

in

be

A

<sup>1)</sup> v. Bezold, Wied. Ann. 8. p. 12. 1878.

ein.

80

ing

ien.

auf

mo-

gen

iter

icht

cha-

ome

esul-

ider-

eine

raft

und

Strö-

des

onal.

Wie-

n des

Be-

on v.

nären

ss in-

dessen bemerken, dass mir das Ergebniss dieser interessanten Untersuchung, was die electrische Strömung angeht, nicht bindend erscheint. v. Bezold's Satz: "Die Electricität strömt in der ganzen Leitung mit constanter Geschwindigkeit", stützt sich auf die Uebereinstimmung eines particulären Integrals seiner Differentialgleichung mit der Kirchhoff'schen Formel. Das schliesst an sich noch nicht aus, dass auch andere particuläre Integrale das Ohm'sche Gesetz enthalten. Dann aber versteht Hr. v. Bezold in seiner Abhandlung unter - dV/ds ausdrücklich die Resultante aller beschleunigenden Kräfte, die an der Stelle xyz thätig sind. Wenn aber die Electricität der Compression Widerstand leistet, so treten in jener Resultante auch Kräfte auf, die aus der Incompressibilität oder Elasticität der Electricität hervorgehen; die sind also in v. Bezold's Grösse -dV/ds mit enthalten. d. h. sein -dV/ds ist mit Kirchhoff's Grösse -dV/dsnicht identisch, und aus der Uebereinstimmung oder Nichtübereinstimmung der Formeln darf dann nicht mehr auf die Uebereinstimmung oder Nichtübereinstimmung der in ihnen enthaltenen Gesetze geschlossen werden. Daraus dass Hr. v. Bezold auch die Scheidungskräfte S nicht gesondert neben den Kräften -dV/ds betrachtet hat, ergibt sich die eine seiner Alternativen, dass die Potentialfunction Discontinuitäten haben müsse, um einen Strom zu erzeugen. Das passt offenbar nicht für unsern Fall; denn man kann ganz wohl ein Thermoelement aus zwei ineinander diffundirenden Flüssigkeiten herstellen, welche keine angebbare Discontinuität des chemischen Bestandes, also auch keine der Potentialfunction Die andere Alternative ist die richtige: "Soll der Strom kreisen, so müssen ausser den von der Potentialfunction der freien Electricität herrührenden Kräften, deren Arbeitsintegral Jf(dV/ds) ds über den ganzen Strom verschwindet, noch andere, Scheidungskräfte, vorhanden sein deren Arbeitsintegral Jf Sds nicht gleich Null ist."

Mit Rücksicht auf die Thatsache nun, dass wenigstens in den nicht homogenen Theilen freie Ladungen auftreten, bedarf die eben für homogene Drähte als richtig bezeichnete Annahme über den Widerstand einer leichten Modification. Wir setzen die verzögernde Kraft des Widerstandes =  $\zeta u(\rho/\rho^*)$ wo ζ eine Constante des leitenden Stoffes bedeutet, ρ\* die natürliche Dichtigkeit der Electricität in demselben. p die wirklich während des Stromes herrschende Dichtigkeit, nämlich ρ\* plus der Dichtigkeit der etwa vorhandenen freien Ladung. Das Element der im Stromfaden vorhandenen Electricität, ωρ ds, erfährt dann eine Summe von Beschleunigungen, welche sich zusammensetzt aus: 1) der ds-componente S der Scheidungskraft, 2) dem Potentialgefälle der freien Electricität, -dV/ds, 3) der Verzögerung des Widerstandes,  $-\zeta u(\varrho/\varrho^*)$ , 4) Kräften, welche aus der Constitution des Leiters hervorgehen. Solche Kräfte können a) hemmend auf die Beweglichkeit der Electricität wirken; insofern sind sie unter  $-\zeta u(\rho/\rho^*)$  schon enthalten, b) können sie danach streben, der neutralen Electricität eine gewisse Dichtigkeit im Leiter zu geben und zu erhalten. In der That, nimmt man an, dass im neutralen Leiter eine bestimmte natürliche Dichtigkeit o\* der Electricität vorhanden sei, so muss man auch Kräfte, und zwar sehr grosse Kräfte statuiren, welche dieselbe herstellen, und die werden dann auch während des Stromes wirken. Solche Kräfte müssen sich während der Strömung als Druckkräfte äussern, welche zur Regelung der Arbeitsvertheilung beitragen, aber an sich, über den ganzen Strom integrirt, die Arbeit der Scheidungskräfte weder vermehren noch vermindern. Wir wollen ihre in die Stromrichtung fallende Componente für die Mengeneinheit p nennen.

g

d.

da

al

de

di

pi

we fa

be

tr

d.

Die gesammte bewegende Kraft, welche auf das Stromelement wirkt, ist demnach:

(15) 
$$\left(S - \frac{dV}{ds} + p - \zeta u \frac{\varrho}{\varrho^*}\right) \omega \varrho \, ds.$$

Ihre Arbeit in der Zeit dt ist:

(16) 
$$dA dt = \left(S - \frac{dV}{ds} + p - \zeta u \frac{\varrho}{\varrho^*}\right) \omega \varrho ds \cdot u dt.$$

Das Wort Arbeit bezieht sich hier auf die Resultante aller Kräfte, d. h. es bezieht sich auf die Erzeugung von lebendiger Kraft der Strömung. Die Beharrlichkeit erfordert demnach, dass das Integral A über den ganzen Stromfaden gleich Null sei, also:

(17) 
$$A = \int \left( S - \frac{dV}{ds} + p - \zeta u_{\varrho^*}^{\varrho} \right) u \, \omega \varrho \, ds = 0 \,,$$

oder wegen  $u\omega \varrho = J$ :

(\*)

lie lie

m-

en ec-

en,

ler

ci-

)\*), or-

eg-

ter

en,

iter

ass

0\*

fte.

ner-

mes

tröder zen

ver-

om-

nen.

om-

aller

eben-

rdert

aden

(18) 
$$J\int \left(S - \frac{dV}{ds} + p\right) ds = J\int \zeta u \frac{\varrho}{\varrho^*} ds.$$

Nun sind die p, auf den ganzen Faden bezogen, wie eben gesagt, verlorene Kräfte, also Jfp ds = 0, ebenso ist für den ganzen Faden f dV/ds = 0, also bleibt:

(19) 
$$J \int S ds = J \int_{0}^{\infty} \zeta u \frac{\varrho}{\sigma^{*}} ds = J^{2} \int_{0}^{\infty} \frac{\zeta}{\sigma^{*}},$$

d. i. Gl. (16) wenn  $\zeta = \varrho^*/\lambda$  genommen wird, und man sieht, dass der Widerstand  $f\zeta/\omega\varrho^*$  nur von der natürlichen Dichtigkeit der Electricität, also nicht von der Stromstärke abhängt.

Die Wärmearbeit (im galvanologischen Sinne), welche auf der Strecke  $s_1$   $s_2$  in der Zeiteinheit geleistet wird, ergibt sich direct aus der Betrachtung der Widerstandesverzögerung  $\zeta u\left(\varrho/\varrho^*\right)$ , welche von der Menge  $\omega \varrho \, ds$  auf der Strecke u überwunden wird, zu:

(20) 
$$A_{1-2} = \int_{s_1}^{s_2} \zeta u^2 \frac{\varrho^2}{\varrho^*} \omega \, ds = J^2 \int_{\omega} \frac{\zeta}{\omega \, \varrho^*} \, ds = J^2 w.$$

Für incompressible Strömung im homogenen Leiter reducirt sich der Factor  $\varrho/\varrho^*$  auf 1.

Die Gesetze von Ohm und Joule sind also, so weit nur die strömende Electricität in Betracht kommt, in unserer Annahme vollständig enthalten, und Kirchhoff's Ableitung präsentirt sich als ihr Specialfall p=0.

§ 5. Die freie Electricität des Stromes. Die Lücken in den bestehenden Ansichten stellen sich heraus, wenn wir nun auch die freie Electricität näher ins Auge fassen.

Zunächst sieht man, dass das theoretische Bedürfniss nach einer freien Ladung als bestimmender Ursache der Strombewegung wesentlich von den Kräften p abhängt. Wir betrachten die beiden Grenzfälle: a) ist p überall gleich Null, d. h. ist die Electricität absolut compressibel, so haben wir als

beschleunigende Kräfte an jeder Stelle der Strombahn nur S-dV/ds, und in homogenen Leitern nur -dV/ds. Damit also in diesen überhaupt der Strom auftrete, muss -dV/ds den vom Ohm'schen Gesetz II verlangten Werth haben, d. h. die freie Ladung ist als Ursache der Strombewegung unentbehrlich und muss dem Ohm'schen Gesetz II entsprechen.

b) Ist aber die Electricität incompressibel; so bleiben, wenn -dV/ds verschwindet, immer noch die Kräfte p übrig, und diese müssen, da der Strom im geschlossenen Rohr fliesst, an sich seine Vertheilung nach dem Gesetz der Beharrlichkeit regeln; die Gleichungen (18), (19), (20) bleiben bestehen, auch wenn gar kein V vorhanden ist, der Strom wird durch die Incompressibilität und die Scheidungskräfte allein geregelt, die freie Ladung, insofern sie als Ursache der Strombewegung fungirt, wird überflüssig und willkürlich.

Hier scheint also die Erfahrung kategorisch für die Annahme p=0 zu sprechen; doch ist das, wie sich später zeigen wird, vorläufig nur scheinbar der Fall.

Nun fragt sich aber: Welchen Kräften unterliegt die freie Ladung, die wir erfahrungsmässig statuiren müssen? Die Antwort lautet: Befindet sich ein freies Electricitätstheilchen an einem homogenen Theile der Leitung, so unterliegt es dem daselbst herrschenden Potentialgefälle, also der beschleunigenden Kraft  $\mp dV/ds$ , je nachdem es positiv oder negativ ist; befindet es sich an einer nicht homogenen Stelle, so unterliegt es der Resultante  $\pm (S - dV/ds)$ . Nun ist sowohl dV/ds wie S - dV/ds nirgendwo auf dem Stromkreise gleich Null, also ist die freie Electricität weder an sich noch in Verbindung mit den Scheidungsvorgängen im Gleichgewicht.

Es sind nun a priori, so weit blos die Beharrlichkeitsbedingungen in Betracht kommen, zwei Fälle möglich: a) die freie Electricität ist in Ruhe, b) sie gibt den treibenden Kräften nach und ist in Strömung begriffen.

 $\S$  5<sub>a</sub>. Die freie Electricität in Ruhe. In diesem Fall muss offenbar eine Gegenkraft nachgewiesen werden, welche die Wirkung von -dV/ds auf die freie Electricität aufhebt. Die Scheidungskraft S darf offenbar nirgendwo mit

nur

Da-

Ids

l. h.

entien.

oen,

rig,

ohr

Be-

ben

rom

äfte

che

ich.

die äter

reie

Die

uni-

ativ

80

wohl

eich

ich gen

eits-

) die

nden

esem

den.

cität mit aufgehoben werden; denn dann würde die Gegenkraft den ganzen Strom aufheben. Auf die freie Electricität, welche im Innern nicht homogener Theile enthalten ist, wirken also noch immer die Kräfte S, und unser Fall ist genauer so zu beschreiben: Die freie Electricität, welche sich an homogenen Theilen der Leitung befindet, ist in Ruhe; diejenige, welche im Innern nicht homogener Theile angesammelt ist, nimmt an der Strombewegung Theil. Dies ist, ohne die Beharrlichkeit des Stromes zu schädigen, möglich, indem sie so fliesst, dass das Product  $\omega u \varrho$  constant bleibt, wenn man unter  $\varrho$  die Gesammtdichtigkeit der Electricität (natürliche Dichtigkeit  $\varrho^*$  der neutralen Electricität plus Dichtigkeit der erzeugten freien Ladung) versteht. Näheres hierüber in §  $5_b$ , wo die Art einer solchen Strömung bildlich betrachtet wird.

Die Gegenkraft, welche die Wirkung von -dV/ds auf die freie Electricität vernichtet, kann nun vernünftiger Weise nur in einer Gegenwirkung des Stromes selbst gesucht werden. Die Druckkräfte p sind theils senkrecht gegen die Oberfläche des Stromes gerichtet und fallen theils in dieselbe Richtung wie -dV/ds, können also nicht herangezogen werden. Einen unendlichen Widerstand anzunehmen, der speciell für die freie Electricität des Stromes eintreten sollte, liegt gar kein Grund vor, und die freie Electricität hätte überhaupt keine Ursache, sich ruhend anzusammeln, wenn sie nicht dazu gezwungen würde durch eine eigenthümliche Gegenwirkung des Stromes.

Wir müssen also für den vorliegenden Fall annehmen: "Der Strom übt auf seine freie Electricität eine statische Einwirkung aus, welche an jeder Stelle entgegengesetzt gleich dem daselbst herrschenden Potentialgefälle ist".

Macht man diese Annahme, so ergibt sich sofort: 1) Ist eine Kraft da, welche das Potentialgefälle -dV/ds aufhebt, so stellt dieselbe Kraft auch dieses Gefälle her, wenn es nicht vorhanden wäre. Die freie Ladung muss also, dem Ohm'schen Gesetz II entsprechend, durch die Stromwirkung unter allen Umständen eintreten. Damit wird das scheinbare Uebergewicht der Annahme p=0 für unseren Fall wieder zu nichte.

2) Wirkt die Gegenkraft auf die freie Electricität, so wirkt sie auch auf die neutrale, und wird das electromotorische Gefälle -dV/ds für die freie Electricität aufgehoben, so wird es auch für das Innere der Leiter aufgehoben. Damit also der Strom möglich sei, muss die Triebkraft -dV/ds für sein Inneres überflüssig sein, d. h. die Electricität muss mit Widerstand gegen die Compression fliessen.

Es fragt sich nun, ob die vorhandenen electrodynamischen Grundgesetze eine Gegenwirkung des Stromes zulassen, wie sie sich hier als wesentlich zeigt. Da findet sich:

D

du

ge

ei

di

eı

m

0

1) Das Gesetz von Clausius ist ohne weiteres auszuschliessen, weil es sich auf die Bedingung gründet, dass der geschlossene Strom keinerlei electrostatische Wirkungen übe.

2) Der Weber'sche Doppelstrom ist gleichfalls auszuschliessen, da er dasselbe Ergebniss liefert. Nimmt man an, es ströme im galvanischen Phänomen blos die positive oder blos die negative Electricität, während die entgegengesetzte fest mit den Körpermolecülen verbunden bleibt, so liefern die Gesetze von Riemann und von Weber electrostatische Stromwirkungen, welche auf ihre Brauchbarkeit für unser Problem zu prüfen sind.

3) Für Riemann's Gesetz findet man leicht aus den so brauchbaren Formeln, welche Clausius<sup>1</sup>) neuerdings gegeben hat, wenn X die x-componente der electrostatischen Wirkung des Gesammtstromes, r den Radiusvector und k die Clausius'sche Wirkungsconstante bezeichnet:

(21) 
$$x = \mp \frac{kJ}{2} \int u \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} ds,$$

die anderen Componenten cyclisch entsprechend; das obere Vorzeichen gilt, wenn blos die positive Electricität, das untere, wenn blos die negative Electricität strömt; die Integration erstreckt sich über den Gesammtstrom. Die Wirkung ist dieselbe, als wäre jedes Stromelement ds mit der ruhenden statischen Ladung kJuds/2 versehen. Sie entspricht also nicht den Erfordernissen des Ohm'schen Gesetzes II.

<sup>1)</sup> Clausius, Wied. Ann. 11. p. 604. 1880.

4) Für Weber's Gesetz ergibt sich aus denselben Formeln:

22) 
$$\begin{cases} X = \mp \frac{k}{2} J \int \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{u}{r} \left( \frac{dr}{ds} \right)^{2} \right] ds, \\ Y = \mp \frac{k}{2} J \int \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{u}{r} \left( \frac{dr}{ds} \right)^{2} \right] ds, \\ Z = \mp \frac{k}{2} J \int \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{u}{r} \left( \frac{dr}{ds} \right)^{2} \right] ds. \end{cases}$$

kt

rd so

ein nit

en

rie

ıs-

er

oe.

uin,

er

te

rn he

er

en

gs

en

ie

re

re,

on

st

en

80

Diese Ausdrücke lassen sich nicht, wie der Riemann'sche durch eine einfache Ladung der Stromelemente ersetzen. Dagegen sieht man, dass sie sich als Differentialquotienten einer eigenthümlichen, von Punkt zu Punkt variablen Kräftefunction:

(23) 
$$U = \mp \frac{k}{2} J \int_{-r}^{u} \left( \frac{\partial r}{\partial s} \right)^{2} ds,$$

darstellen. Es hat mir bis jetzt nicht gelingen wollen, zu entscheiden, ob die durch sie hervorgerufene freie Ladung mit der vom Ohm'schen Gesetz II geforderten identisch ist oder nicht.

Als Ergebniss von § 5a stellt sich also heraus, dass der galvanische Strom sich möglicher Weise folgerichtig construiren lässt mit folgenden Annahmen:

- a) Die freie Electricität der homogenen Stromtheile ist in Ruhe.
  - b) Es strömt nur eine Art der Electricität.
  - c) Sie strömt mit Widerstand gegen die Compression.
- d) Das Weber'sche Gesetz ist richtig, und die auf ihm beruhende Eigenthümlichkeit des Stromes, electrostatisch zu wirken, begründet dessen freie Ladung.

Nimmt man dies an, so tritt in den Formeln (15) bis (18) des § 4 noch eine neue Kraft auf, nämlich die electrostatische Stromwirkung + dV/ds, oder, was dasselbe sagt, die Grösse - dV/ds fällt aus den Formeln heraus. Die Ableitung bleibt darum doch bestehen, weil - dV/ds auf die Gleichungen (19) und (20) keinen Einfluss hat. Die Kirchhoff'sche Formel stellt die Stromerscheinungen noch immer richtig dar, aber nur indirect, insofern das vom Strom hergestellte dV/ds mit dem an der gleichen Stelle vorhandenen Druckgefälle übereinstimmt.

nir

Au

lar

St

Pr

tig

Bi

ge

ke

ha

ma

tri

ab

be

Sic

ni

in

gl

ar

fa

E

al

di

Si

d

d

d

\$ 5b. Sämmtliche freie Electricität ist in Bewegung. Dann muss ihre Bewegung stationär sein. Von der beharrlichen Bewegung einer Flüssigkeit mit variabler Dichte kann man sich durch ein Analogon aus der Mechanik der Ponderabilien leicht eine nähere Vorstellung verschaffen. Man denke sich eine Flüssigkeit von beliebigem endlichen Elasticitätsgrad, eingeschlossen in eine in sich selbst zurücklaufende Röhre, und im Innern dieser Röhre an beliebig vielen Stellen A1, A2 ... Propellerschrauben angebracht, deren Axen in die Längenrichtung der Röhre fallen, und die von aussen in Bewegung gesetzt werden können. Das gewöhnliche galvanische oder thermoelectrische Element entspricht einer solchen Vorrichtung mit mehreren Propellern, die mit verschiedener Stärke theils gleichsinnig, theils in entgegengesetztem Sinn arbeiten. Für unsere Auseinandersetzung genügt es, einen Propeller an der Stelle A als thätig anzunehmen; wir nennen diejenige Seite, nach der er die Flüssigkeit hintreibt, seine vordere. Wird er stationär gedreht, so bildet sich vor ihm eine Verdichtung der Flüssigkeit. Diese Verdichtung schreitet mit abnehmender Grösse nach vorn fort, geht endlich durch Null und wird negativ; die Verdünnung nimmt zu, bis sie unmittelbar hinter A ihr Maximum erreicht; in der unmittelbaren Thätigkeitssphäre von A geht sie rasch wieder in Verdichtung über. Ist die Erscheinung stationär geworden, so sind die Dichtigkeitsdifferenzen stationär über die verschiedenen Querschnitte der Röhre vertheilt, und aus ihnen ergeben sich die gleichfalls stationären Druckdifferenzen, unter deren Einfluss die ganze Masse strömt. Jede einzelne Schicht der Flüssigkeit dehnt sich beim Fortschreiten aus, sodass sie die ihrem jeweiligen Ort entsprechende Dichtigkeit annimmt, und wenn sie den Kreislauf einmal vollendet hat, passirt sie wieder den Propeller, der ihre inzwischen eingetretene Verdünnung plötzlich in Verdichtung umwandelt. Die Strömungsgeschwindigkeit regelt sich so, dass für jeden Stromfaden u dem Product aus Querschnitt und Dichtigkeit umgekehrt proportional verläuft.

Aus der Art dieser Strömung ergibt sich sofort der Satz: dass in einem endlichen Rohr die Dichte der Flüssigkeit nirgendwo zu Null werden darf; denn das würde unendliche Ausdehnung und unendliche Strömungsgeschwindigkeit verlangen.

Be-

7on

ler

ha-

er-

em

ich

hre

an-

len,

en.

ent

rn,

nt-

ing

zu-

ig-

SO

ese

rn

er-

um

eht

ng

ta-

er-

en

nt.

rt-

nt-

is-

er,

in

re-

us

ıft.

tz:

eit

Wenden wir nun das Vorstehende auf den electrischen. Strom an, so treten die scheidenden Kräfte an die Stelle der Propeller, und die freien Ladungen an die Stelle der ± Dichtigkeitsüberschüsse. Auf den unitarischen Strom passt das Bild direct, für den dualistischen denke man sich zwei entgegengesetzte Ströme gegeneinander laufend, deren Dichtigkeitsvariationen an jeder Stelle entgegengesetzte Vorzeichen haben. Für Ströme auf der Oberfläche der Leiter gebeman der Röhre ringförmigen Querschnitt. Bei der Electricität wirken die Dichtigkeitsvariationen anziehend und abstossend. Dies lässt aber den eben aufgestellten Satz unberührt, und er liefert, auf die Electricität angewendet:

"Eine stationäre Strömung der freien Electricität für sich, blos auf der Oberfläche der homogenen Leitertheile, ist nicht denkbar. Denn von Natur finden sich auf dem Strom immer zwei Stellen, wo die Dichtigkeit der freien Electricität gleich Null ist, und durch Ableitung können wir eine solche an jeden beliebigen Punkt der Leitung verlegen, ohne erfahrungsmässig den Strom zu stören. Bildet aber die freie Electricität einen besonderen Strom für sich, so sind derartige Stellen für sie unpassirbar, denn sie müsste vorher die Geschwindigkeit oo annehmen". Soll also die freie Electricität überhaupt strömen, so muss das so geschehen, dass sie in Verbindung mit der neutralen Electricität im Innern der Leiter strömt. Vorzustellen ist das leicht genug; für den unitarischen Strom denke man sich die freie Ladung als Dichtigkeitszuwachs der natürlichen, neutralen Ladung der Leiter. Aber dann erhält man folgende Schlussreihe:

Die electrodynamischen Grundgesetze, welche hier zur Anwendung kommen, sind diejenigen, welche für den Gesammtstrom keinerlei electrostatische Einwirkung auf einen freien Electricitätspunkt ergeben. Also 1) das Gesetz von Clausius ohne Nebenannahme, 2) die Gesetze von Weber und Riemann mit der Nebenannahme des Doppelstroms.

Das früher angewandte Gesetz des Widerstandes genügt

a

auch hier der Erfahrung und ist nöthig, weil der Strom selbst Dichtigkeitsvariationen auch im homogenen Leiter hervorruft. Wir erhalten also wieder die Grundgleichung:

(16) 
$$dA dt = \left(S - \frac{dV}{ds} + p - \zeta u \frac{\varrho}{\varrho^*}\right) \omega \varrho \, ds \, u \, dt \, .$$

Diese wenden wir auf eine homogene Strecke  $s_1$   $s_3$  des Fadens an. Bezeichnet  $L_1$  und  $L_2$  die lebendige Kraft der Electricitätseinheit an den beiden Enden der Strecke, so wird, da J die in der Zeiteinheit den Querschnitt durchfliessende Electricitätsmenge ist:

(24) 
$$\int_{s}^{s_2} \left( -\frac{dV}{ds} + p - \zeta u \frac{\varrho}{\varrho^*} \right) \omega \varrho u \, ds = J(L_2 - L_1).$$

Nun verschwinden die L bekanntlich gegen die Widerstandsarbeit in der Zeiteinheit, wie sich daraus ergibt, dass Verengerungen und Erweiterungen eines homogenen Leiters keine besondere Ab- und Zunahme der Wärmeproduction bemerken lassen. Wir setzen also  $L_2-L_1=0$  und erhalten dann durch Integration:

(25) 
$$J(V_1 - V_2) + J \int_{a}^{a_0} p \, ds = J^2 w.$$

Soll diese Gleichung dem Joule'schen Gesetz Genüge leisten, und zugleich das Ohm'sche Gesetz II befriedigen, so muss Jfpds für jede Strecke = 0, also p=0 sein. Zum vorliegenden Falle gehört also als Correlat, dass die Electricität absolut compressibel fliesst. Dann ist die Kirchhoff'sche Formel  $i=-\lambda (dV/ds)$  der vollständige Ausdruck des Strömungsgesetzes.

Nun ist die Electricitätsmenge, welche in der Secunde durch die erste Grundfläche  $\omega$  in ein Fadenelement von der Länge ds eintritt  $-\lambda \omega (dV/ds)$ ; diejenige, welche durch die zweite Grundfläche desselben Elementes austritt  $\lambda \omega (dV/ds)$   $-\lambda (d(\omega dV/ds)/ds)/ds$ . Die Beharrlichkeitverlangt also, dass:

(26) 
$$\frac{d}{ds} \left( \omega \, \frac{dV}{ds} \right) = 0,$$

sei. Wir begrenzen nun eine Strecke des homogenen Fadentheils durch zwei seiner Querschnitte  $\omega_1$  und  $\omega_2$  und wenden

auf den somit hergesstellten geschlossenen Körper den bekannten Green'schen Satz an, wonach:

(27) 
$$\int \Delta U dK = \int \frac{dU}{d\nu} d\sigma,$$

lbst

vor-

Fa-

der

80

rch-

der-

lass

ters

tion

lten

üge

, 80

vor-

ff'-

trö-

nde

der

die

(ds)

188:

den-

den

wobei dK ein körperliches Element des betrachteten Raumes,  $d\sigma$  ein Element seiner Oberfläche, v die nach aussen gerichtete Normale des letzteren, U eine beliebige in dem betrachteten Raum endliche und stetige Coordinatenfunction ist, und die Integration links über den ganzen Rauminhalt, rechts über die ganze Oberfläche des Körpers ausgedehnt wird. Für U substituiren wir unser V. Dann ist im vorliegenden Fall dU/dv überall mit Ausnahme der beiden Endflächen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  gleich Null, weil die seitliche Begrenzung unseres Körpers durch Kraftlinien gebildet wird; an der ersten Grundfläche  $\omega_1$  ist, wenn der zugehörige Werth von V entsprechend markirt wird,  $dU/dv = -dV_1/ds$ , an der zweiten  $dU/dv = dV_2/ds$ , also zieht sich (27) zurück auf:

(28) 
$$\int \Delta V dK = \omega_2 \frac{dV_2}{ds} - \omega_1 \frac{dV_1}{ds}.$$

Lassen wir nun  $\omega_2$  unendlich nahe an  $\omega_1$  heranrücken, so reducirt sich der Körper auf ein Element  $\omega$  ds, und der Ausdruck rechts auf  $d(\omega dV/ds)/ds.ds$  für dasselbe Element, also wird für jede hier in Betracht kommende Form von V:

(29) 
$$\Delta V \omega ds = \frac{d}{ds} \left( \omega \frac{dV}{ds} \right) ds,$$

d. i. mit Rücksicht auf (26):

$$\Delta V = 0.$$

Nun ist nicht einzusehen, wie diese Bedingung mit den drei oben genannten electrodynamischen Gesetzen in Einklang gebracht werden kann, so lange freie Electricität im Innern des neutralen Leiters enthalten ist; und dies ist doch, wie oben gezeigt, unvermeidlich, wenn wir den Fall § 5<sub>b</sub> annehmen. Es scheint also, als sei die zweite Art der Strömung, diejenige bei der die freie Electricität auch der homogenen Leiter in Bewegung ist, unmöglich. Und ist dem so, so fällt das Clausius'sche Gesetz, das Riemann'sche Gesetz und der Weber'sche Doppelstrom.

8

t

d

F

n

d

Schlussbemerkung. Vom Standpunkt der Neumann'schen Potentialtheorie kann man den sogenannten electrischen Strom als ein Phänomen sui generis betrachten, dessen Zusammenhang mit der statischen Electricität bis jetzt nicht vorstellbar geworden ist. Dann muss man offenbar, um die freie Ladung des Stromkreises zu erklären, dem einzelnen Stromelement eine statisch electroskopische Wirkung zuschreiben, für deren Bezifferung man a priori völlig freie Auswahl hat. Man kann sie der Weber'schen im § 5 behandelten Elementarkraft ähnlich machen, in dem man sie anisotrop annimmt und mit dem Factor  $(dr/ds)^2$  versieht. Aber ein Unterschied bleibt vorläufig bestehen: In den Weber'schen Kräften (22) tritt die isolirte Geschwindigkeit u auf; die Potentialtheorie dagegen hat keinen Grund, etwas anderes als die unzerlegten Grössen i oder J in ihren Formeln zu führen, so lange sie nicht eine Vorstellung vom Wesen des Stromes gibt, in der eine Geschwindigkeit eine bestimmende Rolle spielt.

### VI. Experimentaluntersuchungen über die Intensität des gebeugten Lichtes; II. von J. Fröhlich in Budapest.<sup>1</sup>)

Vor einigen Jahren untersuchte ich die Intensität des gebeugten Lichtes bei Diffractionserscheinungen von geringen Beugungswinkeln und fand, dass dieselbe mit den Folgerungen der gewöhnlichen Theorie in Uebereinstimmung sei.<sup>2</sup>)

Eine quantitative Untersuchung dieser Intensitätsverhältnisse war bis zu diesem Zeitpunkte nicht vorhanden, und seitdem schien auch keine solche ausgeführt worden zu sein, hauptsächlich wohl wegen der Schwierigkeiten, mit welchen dieselbe verbunden ist.

<sup>1)</sup> Diese Untersuchung geschah auf Veranlassung und mit Unterstützung der ungarischen Academie.

<sup>2)</sup> J. Fröhlich, Wied. Ann. 3. p. 568; 5. p. 134. 1878.

eu-

ten

en,

bis

oar,

ein-

ing

eie

5.

an

eht.

den

ceit

was

or-

om

ine

des

gen

ge-

ei.<sup>2</sup>)

and

ein,

hen

ter-

Es erschien jedoch eine derartige Untersuchung für Erscheinungen mit grossen Beugungswinkeln sehr wünschenswerth, einmal, um zu erfahren, inwieweit die Theorie mit diesen Erscheinungen übereinstimmt, zweitens, um bei den zu spectroskopischen Beobachtungen benutzten Gittern wenigstens einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Intensität der Spectren zu haben.

Vorliegende Arbeit enthält eine Untersuchung der Intensitätsverhältnisse von Beugungserscheinungen, die durch sehr enge Gitter erzeugt werden, für zur Einfallsebene parallel und senkrecht polarisirtes homogenes Natriumlicht.

Der erste Theil bezieht sich auf die Beobachtungsmethode, Reduction der Beobachtungen und gibt die endgültigen Daten. Es zeigt sich aus diesen sofort eine ganz ausserordentliche Abweichung von den bisherigen theoretischen Folgerungen.

Der eigentliche Zweck des zweiten Theiles, der ein theoretischer Versuch sein soll, ist: aus den Beobachtungsdaten zurückzuschliessen auf diejenigen Lichtbewegungen an der Gitteroberfläche, aus denen sich die beobachtete Erscheinung folgern lässt. Dieses Problem wird auf Grundlage einer neuen, ganz allgemeinen Theorie der Gittererscheinung streng und vollständig gelöst, so weit dies ohne besondere Voraussetzungen über die uns gänzlich unbekannten Bedingungen an der Gitterfläche statthaft ist. Es wird nachgewiesen, dass es unendlich viele solcher Bewegungen gibt, die alle die Beobachtungsdaten mit gleicher Genauigkeit wiedergeben, die alle mit grösster Leichtigkeit bestimmt werden können, die jedoch bei dem gegenwärtigen Stande unserer Erfahrung eine Entscheidung nicht zulassen.

# I. Experimentelles.

### 1. Beobachtungsmethode.

Zur Erzeugung der reinen Gittererscheinung sind die Stabgitter jedenfalls die geeignetesten, indessen ist es unmöglich, ihren Intervallen die zu unseren Zwecken nöthige Enge zu geben. Die auf durchsichtige Glasplatten geritzten Gitter haben den Nachtheil, dass die Reflexionen an der ungeritzten Fläche sehr störend sind. Um dies zu vermeiden, Ann. d. Phys. u. Chom. N. F. XV.

liess ich von Chapman in New-York ein grosses Gitter auf Spiegelmetall und ein solches auf schwarzem Glase anfertigen, sodass nur im direct reflectirten Lichte Erscheinungen stattfinden können.

d

D

f

Beide Gitter haben dasselbe Intervall, 0,001 470 7 mm, das Glasgitter ist ein Viereck von 20 und 22 mm Seiten und hat einen etwa 1 cm breiten, glattgeschliffenen Rand.

das Metallgitter ist ein Quadrat von
43 mm Seite und hat einen etwa 2 cm
breiten, glatten Rand.

Die Beobachtungen selbst geschahen im homogenen Natriumlicht; Sonnenlicht, auch wenn es von einem äusserst schmalen Theile des Spectrums herrührte, zeigte sich doch bei

und zur Beobachtung völlig unbrauchbar. Fig. 1 zeigt die Anordnung der Apparate.

so starker Beugung als nicht homogen

Eine homogene Natriumflamme sandte ihr Licht durch ein kleines Diaphragma  $D_0D_0$  auf die Linse LL; aus dieser trat das Licht in parallelem Bündel und gelangte durch das viereckige Diaphragma DD auf das rechtwinkelige Prisma  $P_0P_0$ , dessen Symmetrieaxe mit der Linsenaxe zusammenfiel. Aus dem Prisma traten nun zwei parallele Bündel von verschiedener Richtung. Das erste Bündel ging durch die

uf

n,

t-

n,

n

d,

 $P_2$ 

ch

er

as

na

el.

er-

lie

drehbaren, mit Positionskreis versehenen Nicol'schen Prismen  $N_1$ ,  $N_2$ , durch das kleine, viereckige Diaphragma  $D_1$  und die erste Collimatorlinse  $C_1$  auf das Gitter GG. Nach erfolgter Beugung ging das Bündel durch die an das Beobachtungsrohr drehbar befestigte, planparallele Glasplatte  $l_3 l_3$  in das Beobachtungsrohr B, in dessen Brennpunkt das Bild von  $D_1$  entstand.

Das zweite Bündel gelangte durch das Diaphragma  $D_2$  nach der Linse  $C_2$  des zweiten Collimators auf die ständig für minimale Ablenkung eingestellten Prismen P, P; von hier zum total reflectirenden Prisma  $P_1$ , nöthigenfalls auch zu dem zweiten, total reflectirenden Prisma  $P_2$  und von dort nach Reflexion an der planparallelen Glasplatte  $l_3 l_3$  in das Beobachtungsrohr B, in dessen Brennpunkt dies Bündel das Bild von  $D_2$  erzeugte.

Es ist zu bemerken, dass jede der Collimatorlinsen noch ein kleines Diaphragma hatte, sodass beide Strahlenbündel in der ganzen Ausdehnung ihres Querschnittes in das Objectiv des Beobachtungsrohres eindringen konnten.

Der erste Collimator und das Beobachtungsrohr gehörten einem Goniometer an.

Auf diese Weise konnten die Bilder der von derselben Lichtquelle erleuchteten Flächen  $D_1$  und  $D_2$  gleichzeitig nebeneinander gebracht und ihre Intensität verglichen werden.

Die Vergleichung geschah theils durch Drehen des Nicols  $N_1$ , theils dadurch, dass gelbe, durchsichtige Glasplatten  $l_1$  und  $l_2$  in den Weg der Strahlenbündel geschaltet wurden, deren Lichtabsorption die Vergleichung sehr erleichterte. Die Absorption der einzelnen Platten wurde durch besondere Versuche bestimmt, p. 586.

Die Lage von  $N_3$  blieb während der Beobachtung constant, und zwar lag seine Polarisationsebene bei der (=) Beobachtungsgruppe parallel, bei der  $(\bot)$  Gruppe senkrecht zur Einfallsebene.

Vor Beginn der Messungen wurde eine schwarze, geschliffene Glasplatte daraufhin untersucht, ob das von ihr reflectirte, geradlinig polarisirte Licht den Fresnel'schen Formeln entspreche. Die Uebereinstimmung war eine vollkommen genügende, mit Ausnahme der unmittelbaren Nähe des Polarisationswinkels. Somit konnte diese Platte als Hülfsplatte benutzt werden, da das darauf fallende Licht durch Reflexion an derselben in bekanntem Maasse geschwächt wurde.

Sollte nun etwa bei einem Einfallswinkel  $i = 70^{\circ}$  eine Intensitätsmessung angestellt werden, so wurde vorerst das Beobachtungsrohr in die der directen Reflexion entsprechenden Lage gebracht, hierauf die Hülfsplatte auf die Mitte des Horizontalkreises KK gestellt, sodass das reflectirte Licht in B das Bild von  $D_1$  erzeugte, neben welchem aber zugleich auch das Bild von Da zu stehen kam. Die Intensität beider wurde nun gleich gemacht. Hierauf wurde, caeteris immutatis, die Hülfsplatte entfernt und an ihrer Stelle das Gitter in solcher Höhe aufgestellt, dass das einfallende Bündel mit seinem ganzen Querschnitt nur auf den glatten Rand fiel; das von ihm reflectirte Bild von  $D_1$  wurde nun wieder mit dem unverändert gebliebenen Bilde von D, gleich gemacht Aus diesen zwei Beobachtungen folgte das Intensitätsverhältniss des von der Hülfsplatte reflectirten Lichtes zu dem vom glatten Rande des Gitters direct reflectirten, und daraus, da die Schwächung des von der Hülfsplatte reflectirten bekannt ist, zugleich auch das Intensitätsverhältniss des vom glatten Rande reflectirten Lichtes zum einfallenden.

Nun wurde das Tischchen in der Mitte von KK entfernt und das Gitter tiefer gestellt, sodass das einfallende Bündel mit seinem ganzen Querschnitte auf die getheilte Fläche fiel, deren Ebene mit ihrer früheren Ebene parallel blieb und daher das dem mittleren Hauptmaximum zukommende Strahlenbündel im unverrückten Beobachtungsrohre wieder das Bild von  $D_1$  neben dem von  $D_2$  erzeugte. Durch Gleichmachen dieser Bilder folgte das Intensitätsverhältniss dieses Maximums zu dem vom glatten Rande direct reflectirten Lichtes und daher, im Sinne obiger Bemerkungen, die Intensität dieses Hauptmaximums zum einfallenden Licht.

Wollte man aber ein beliebiges zur rechten oder linken Seite des mittleren liegendes Hauptmaximum beobachten, so musste vorerst das Beobachtungsrohr in die entsprechende Lage gebracht worden, um das Bild von  $D_1$  beobachten zu

des

lfs-

rch

de.

ine

das

en-

des

in

ich

der

nu-

ter

mit

iel:

mit

cht.

alt-

om

da

 $_{
m nnt}$ 

ten

rnt

del

fiel,

da-

en-

Bild

hen

axintes ität

ken

, 80

nde

zu

können. Aber dann war das Bild von  $D_2$  schon aus dem Rohre entschwunden und konnte nur durch passendes Drehen der total reflectirenden Prismen  $P_1$  und  $P_2$  sowie der Platte  $l_3$   $l_3$  wieder in dessen Gesichtsfeld gebracht werden. Dadurch wurde jedoch die beobachtbare Intensität beider Strahlenbündel wesentlich geändert, und musste diese Aenderung bei Reduction der Beobachtungen unumgänglich in Rechnung gezogen werden.

Wie schon bemerkt, bestand das erste Bündel aus geradlinig-polarisirtem, hingegen das zweite aus natürlichem Lichte. Letztere Einrichtung ergab sich aus der Erfahrung, dass auch im Falle, wo vor  $D_2$  ein Nicol gesetzt wurde, dennoch das Licht, nachdem es so oft Reflexion und Refraction erlitten, im Beobachtungsrohr gänzlich depolarisirt erschien.

Um also die Beobachtungsdaten zu reduciren, bestimmen wir a) die Schwächung des ersten Bündels bei Durchgang durch die Platte  $l_3 l_3$ , b) die Schwächung des zweiten Bündels bei Durchgang durch die Prismen P, P, bei Durchgang durch die totalreflectirenden Prismen  $P_1$  und  $P_2$ , schliesslich durch Reflexion an der Platte  $l_3 l_3$ .

### 2. Reduction der Beobachtungsdaten.

Der folgenden Betrachtung legen wir die aus der Cauchy'schen Annahme (gleiche Dichte des Aethers) folgenden Fresnel'schen Formeln der Reflexion und Refraction des linearpolarisirten Lichtes zu Grunde. Dieselben sind für vorliegende Zwecke genügend genau. Bezeichnen  $a_p$  und  $a_s$  die Amplitude des zur Einfallsebene parallel oder senkrecht polarisirten, einfallenden Lichtes, und  $a_{rp}$ ,  $a_{tp}$ ,  $a_{rs}$ ,  $a_{ts}$  dieselben nach Reflexion und Brechung, so ist bekanntlich:

(1) 
$$\begin{cases} a_{rp} = a_p \frac{\operatorname{tg}(i-r)}{\operatorname{tg}(i+r)}; & a_{lp} = a_p' \frac{2 \sin r \cos i}{\cos (i-r) \sin (i+r)}; \\ a_{rs} = a_s \frac{\sin (i-r)}{\sin (i+r)}; & a_{ls} = a_s' \frac{2 \sin r \cos i}{\sin (i+r)}. \end{cases}$$

a. Schwächung des ersten Bündels. Es sei  $A_0^2$  das Amplitudenquadrat des gebeugtes Lichtes im Brennpunkte des Beobachtungsrohres, wenn dies Licht ungehindert in dessen Objectiv eindringt. Infolge der vor diesem befindlichen Platte  $l_3 l_3$  zerfällt das Bündel in unendlich viele einander parallele Bündel, Fig. 2, die wegen der etwa 1 mm

betragenden Dicke der Platte nicht interferiren können, jedoch sämmtlich im erwähnten Brennpunkt vereinigt werden.



ist bekanntlich die Summe der den einzelnen 1, 2, 3... Bündeln zukommenden Intensitäten.

> Setzt man kurz v als den Factor der infolge der Reflexion in Glas oder Luft zur Amplitude hinzutritt,

und der, wie aus (1) durch Vertauschen von i und r ersichtlich, in beiden Fällen derselbe ist, ferner t' und t" als die Factoren die der Brechung von Luft in Glas und von Glas in Luft entsprechen, so sind die Amplituden der durchgehenden Bündel der Reihe nach:

$$A_0 t' t''; A_0 t' v^2 t''...., \text{ und deren Quadratsumme.}$$

$$A_0^2 t'^2 t''^2 \{1 + v^4 + v^9 + \cdots\} = A_0^2 \frac{t'^2 t''^2}{1 - v^4}.$$

Es folgt daraus die Schwächung der Intensität A02 bei Durchgang durch die Platte l<sub>3</sub> l<sub>3</sub>, je nachdem das unter dem Winkel i<sub>3</sub> einfallende Licht parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist:

$$\begin{cases} A_{=}^{2} = A_{0}^{2} \frac{\left[\frac{\sin 2 i_{3} \sin 2 r_{3}}{\cos^{2} (i_{3} - r_{3}) \sin^{2} (i_{3} + r_{3})}\right]^{2}}{1 - \frac{\operatorname{tg}^{4} (i_{3} - r_{3})}{\operatorname{tg}^{4} (i_{3} + r_{3})}} = A_{0}^{2} K_{=1}; \\ A_{1}^{2} = A_{0}^{2} \frac{\left[\frac{\sin 2 i_{3} \sin 2 r_{3}}{\sin^{2} (i_{3} + r_{3})}\right]^{2}}{1 - \frac{\sin^{4} (i_{3} - r_{3})}{\sin^{4} (i_{3} + r_{3})}} = A_{0}^{2} K_{\perp 1}. \end{cases}$$

Hinfort sollen die beiden Factoren kurz K, genannt werden, obwohl in jedem concreten Fall ihr Werth aus (2) zu nehmen ist.

Nennen wir ferner \varphi den Winkel, den die Hauptschnitte der Nicols N, und N, mit einander einschliessen, und l, die Absorption, die von den vor  $N_1$  gesetzten gelben Glasplatten herrührt, so wird die Intensität (mittlere Flächenerleuchtung) des im Beobachtungsrohre entstandenen Bildes:

(3) 
$$A_0^2 K_1 l_1 \cos^2 \varphi$$
.

je-

en.

tät

ne

n-

als

er

ıft

tt,

at-

lie

as

n-

h-

 $li_3$ 

ne

en,

ist.

tte

die ten

ng)

b. Schwächung des zweiten Bündels. Bei Betrachtung dieses aus natürlichem Lichte bestehenden Bündels gehen wir von dem bekannten Dove'schen Experimente aus, dass ein Lichtstrahl, der durch ein schnell rotirendes Nicol'sches Prisma austritt, bezüglich seiner Polarisationsverhältnisse mit dem natürlichen Lichte übereinstimmt. Wir betrachten demnach das aus der zweiten Collimatorlinse auf das Prisma P fallende natürliche Licht als linearpolarisirtes mit schnell wechselndem Azimut, untersuchen die Schwächung der einzelnen Componenten und setzen sie im Beobachtungsrohre wieder zusammen.

Es sei  $B_0$  die Amplitude und  $\vartheta$  das veränderliche Azimut; die zur Einfallsebene parallele und senkrechte Componente hat also zur Amplitude  $B_0 \cos \vartheta$  und  $B_0 \sin \vartheta$ .

Der Strahl trifft das erste Prisma P unter dem Winkel i der Minimalablenkung und tritt unter demselben Winkel aus; dasselbe geschieht beim Durchgange durch das zweite Prisma P, dessen Brechungsindex und -winkel mit dem des vorigen nahezu gleich ist. Demnach tritt zur Amplitude der Factor:

$$\left[\frac{\sin 2i\sin 2r}{\cos^2(i-r)\sin^2(i+r)}\right]^2; \qquad \left[\frac{\sin 2i\sin 2r}{\sin^2(i+r)}\right]^3$$

Hierauf gelangt der Strahl zum ersten total reflectirenden gleichschenkeligen Prisma  $P_1$ . Die totale Reflexion selbst ändert die Amplitude nicht, aber der Strahl tritt unter dem Winkel  $i_1$  ein und unter demselben aus. Infolge dieser beiden Brechungen tritt hinzu:

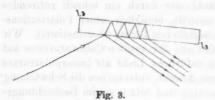
$$\frac{\sin 2 \, i_1 \sin 2 \, r_1}{\cos^2 \left( i_1 - r_1 \right) \sin^2 \left( i_1 + r_1 \right)} \, ; \qquad \qquad \frac{\sin 2 \, i_1 \sin 2 \, r_1}{\sin^2 \left( i_1 + r_2 \right)} \, \cdot \\$$

Aehnliche Verhältnisse gelten für das zweite total reflectirende Prisma  $P_2$ ; es tritt hinzu:

$$\frac{\sin 2i_3 \sin 2r_2}{\cos^2{(i_2-r_3)}\sin^2{(i_2+r_2)}}; \qquad \frac{\sin 2i_2 \sin 2r_2}{\sin^2{(i_2+r_2)}}$$

Von  $P_2$  fällt der Strahl unter dem Winkel  $i_3$  auf die Platte  $l_3 l_3$  und gelangt von dort nach erfolgter Reflexion in zahllosen parallelen Bündeln (Fig. 3) in das Beobachtungsrohr.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass dieser Winkel  $i_3$  derselbe ist, unter welchem das erste Bündel auf  $l_3 \, l_3$  einfällt, da beide dann die Richtung der Axe des Beobach-



tungsrohres haben, (Fig. 1).

80

(5

Man bemerkt, dass in unserem Falle, (Fig. 3) von den durch mehrfache Reflexion entstandenen Bündeln

das erste nur einfache Reflexion, das zweite Brechung von Luft in Glas, Reflexion in Glas und Brechung von Glas in Luft, jedes folgende aber um zwei innere Reflexionen mehr erlitten, sodass die Quadratsumme der zugehörigen Factoren:

$$\begin{split} v^2 + t'^2 v^2 t''^2 + t'^2 v^6 t''^2 + \cdots &= v^2 + v^2 t'^2 t''^2 \left\{ 1 + v^4 + v^6 + \cdots \right\} \\ &= v^2 \left\{ 1 + \frac{t'^2 t''^2}{1 - v^4} \right\}, \end{split}$$

und daher die Intensitätsschwächung durch Reflexion an  $l_3$   $l_3$ :

$$\begin{split} \frac{\operatorname{tg}^{2}\left(i_{3}-r_{3}\right)}{\operatorname{tg}^{2}\left(i_{3}+r_{3}\right)} \cdot &\left\{1+\frac{\left[\frac{\sin 2 \, i_{3} \sin 2 \, r_{3}}{\cos ^{2}\left(i_{3}-r_{3}\right) \sin ^{2}\left(i_{3}+r_{3}\right)}\right]^{2}}{1-\frac{\operatorname{tg}^{4}\left(i_{3}-r_{3}\right)}{\operatorname{tg}^{4}\left(i_{3}+r_{3}\right)}}\right\};\\ &\frac{\sin ^{2}\left(i_{3}-r_{3}\right)}{\sin ^{3}\left(i_{3}+r_{3}\right)} \cdot &\left\{1+\frac{\left[\frac{\sin 2 \, i_{3} \sin 2 \, r_{3}}{\sin ^{2}\left(i_{3}+r_{3}\right)}\right]^{2}}{1-\frac{\sin ^{4}\left(i_{3}-r_{3}\right)}{\sin ^{4}\left(i_{3}+r_{3}\right)}}\right\}. \end{split}$$

Multiplicirt man also die Quadrate der obigen drei Factoren mit den soeben geschriebenen, so findet man die Intensität der beiden Componenten im Beobachtungsrohre. Es setzen sich aber diese zu einander senkrechten Bewegungen zu einem elliptischpolarisirten Strahle zusammen, dessen Intensität gleich der Summe der Intensitäten beider Componenten ist. Die Summe hängt aber von  $\cos^2 \theta$  und  $\sin^2 \theta$  ab; jedoch kann man bekanntlich nur den zeitlichen Mittelwerth der Intensität eines solchen Strahles beobachten. Da nun

$$\frac{1}{2\pi}\int\limits_{0}^{2\pi}\cos^2\vartheta\,d\vartheta = \frac{1}{2\pi}\int\limits_{0}^{2\pi}\sin^2\vartheta\,d\vartheta = \frac{1}{2},$$

so hat man schliesslich:

cel nh-

n,

kt,

m on ır-

nt-

ln on in hr

ic-

• • • •

13:

ac-In-

Es

gen

In-

po-

29

tel-

un

(5)

$$\left\{ \begin{aligned} B^2 &= B_0^2 \, \frac{1}{3} \left[ \frac{\sin 2 \, i \sin 2 \, r}{\sin^2 \, (i+r)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \frac{\sin 2 \, i_1 \sin 2 \, r_1}{\sin^2 \, (i_1+r_1)} \right]^2 \cdot \left[ \frac{\sin 2 \, i_2 \sin 2 \, r_2}{\sin^2 \, (i_2+r_2)} \right]^2 \times \\ \left\{ \frac{\cos^2 (i_3+r_3)}{\cos^2 (i-r) \cos^2 (i_1-r_1) \cos^2 (i_2-r_2)} \cdot \left( 1 + \frac{\left[ \frac{\sin 2 \, i_3 \sin 2 \, r_3}{\cos^2 (i_3-r_3) \sin^2 (i_3+r_3)} \right]^2}{1 - \frac{\operatorname{tg}^4 (i_3-r_3)}{\operatorname{tg}^4 (i_3+r_3)}} \right]^2 \right. \\ \left. + \left( 1 + \frac{\left[ \frac{\sin 2 \, i_3 \sin 2 \, r_3}{\sin^2 \, (i_3+r_3)} \right]^2}{1 - \frac{\sin^4 \, (i_3-r_3)}{\sin^4 \, (i_3+r_3)}} \right) \right\} = B_0^2 K_2 \, . \end{aligned}$$

Wenn zur Dirigirung des zweiten Bündels das Prisma P2 nicht gebraucht wurde, so fallen in obigem Ausdrucke alle, mit dem Index 2 behafteten Glieder fort.

Setzt man vor  $D_2$  gelbe Glasplatten  $l_2$ , deren Absorption durch l2 bezeichnet sei, so kann die Intensität des im Beobachtungsrohre entstehenden Bildes von  $D_2$  gesetzt werden.

 $B_0^2 K_2 l_2$ . c. Vergleichung der Intensitäten. Es sei das Beobachtungsrohr auf das mittlere Hauptmaximum eingestellt;  $l_1$  und  $l_2$  gelbe Glasplatten eingeschaltet,  $N_1$  gedreht, bis die einander berührenden Bilder von  $D_1$  und  $D_2$  als Flächen gleicher Erleuchtung erscheinen. Die Einstellung

von  $N_1$  geschah je dreimal in jedem Quadranten, zusammen zwölf Ablesungen, aus welchen \varphi berechnet wurde. Ist die gleiche Erleuchtung hergestellt, dann gilt (3) = (5), das ist:

(6) 
$$A_0^2 K_1 l_1 \cos^2 \varphi = B_0^2 K_2 l_2.$$

Hierauf stellen wir das Beobachtungsrohr auf ein beliebiges Hauptmaximum, dessen Intensität  $A_0^{\prime 2}$  sei, ein; nachdem auch das Bild von D2 ins Rohr dirigirt wurde, haben die früheren Werthe von i, r1, i2, r2, i3, r3, eine Aenderung erfahren und sind jetzt  $i'_1$ ,  $r'_1$ ,  $i'_2$ ,  $r'_2$ ,  $i'_3$ ,  $r'_3$ ; demnach gehen  $K_1$  und  $K_2$  in  $K'_1$  und  $K'_2$  über, ferner wird für  $l_1$  und  $l_2$ jetzt l'1 und l'2, für \( \varphi \) aber \( \varphi' \) treten. Ist also die gleichmässige Erleuchtung wieder erreicht, so gilt:

7) 
$$A_0^{'2}K_1 l_1 \cos^2 \varphi' = B_0^2 K_2 l_2, \quad \text{das ist:}$$

de

de

di

lir

A

vi

zu

T

ur

ar

W

m

W

di

te

n

b

N

(8) 
$$\frac{A_0^{'2}}{A_0^{'2}} = \frac{K_1}{K_1} \cdot \frac{K_2}{K_2} \cdot \frac{l_1}{l_1} \cdot \frac{l_2'}{l_2} \cdot \frac{\cos^2 \varphi}{\cos^2 \varphi'}.$$

Die rechte Seite der Gleichung hängt ab von den Grössen K, die jedoch aus (2) und (4) mittelst der Winkel  $i\ldots r'_3$  zu berechnen sind; diese Winkel selbst folgen aus den gemessenen Entfernungen  $\overline{0P_1}$ ,  $\overline{0P_2}$ ,  $\overline{0Q}$  und  $\overline{P_1P_2}$  (Fig. 1) durch Rechnung. Die Absorptionscoëfficienten l der gelben Platten wurden besonders bestimmt, und zwar mittelst einer Methode, die derjenigen ganz ähnlich ist, die in 1. (p. 580) zur Bestimmung des mittleren Hauptmaximums gegeben ist. Demnach ist die rechte Seite der Gleichung bekannt, und da wir, wie soeben erwähnt, p. 580, auch die Intensität des mittleren Hauptmaximums,  $A_0$  kennen, so folgt daraus sofort die Intensität des beliebigen Hauptmaximums  $A_0$ , im Verhältniss zum einfallendem Lichte.

Die thatsächliche Durchführung der hier angedeuteten Reduction war mit beträchtlichen numerischen Rechnungen verbunden, besonders, weil bei jedem Maximum das zugehörige K berechnet werden musste.

Da indess die Ablesungsdaten, die Absorptionscoëfficienten l der gelben Platten, und die numerischen Werthe von K von ganz untergeordneter Bedeutung sind, lassen wir diese fort und geben nur die Endresultate.

### 3. Zusammenstellung der endgültigen Daten.

Die folgenden Tabellen enthalten die Intensität der Hauptmaxima des gebeugten Lichtes im Verhältnisse zum einfallenden; die Zeichen = und ⊥ bedeuten, dass das auf das Gitter einfallende Licht zur Einfallsebene parallel oder senkrecht polarisirt ist.

Die ersten sechs Tabellen beziehen sich auf das Glasgitter; Tabelle 1 und 2 nur auf direct reflectirtes Licht, die mit O überschriebene Spalte enthält die Intensität des vom glatten Rande des Gitters reflectirten Lichtes; die Spalten (⋅≡) und (≡⋅) die Intensität desjenigen Lichtes, das von der getheilten Fläche direct reflectirt ist, wenn die Gitterstriche in der Einfallsebene liegen, und zwar bildet die Richtung

der Striche im ersten Falle 180° mit der Richtung der Striche im zweiten Falle.

Die dritte Spalte der Tabellen 3-6 enthält die Intensität des mittleren Maximums, rechts davon sind diejenigen Hauptmaxima, die innerhalb des durch die Gitterebene und den direct reflectirten Strahl gebildeten spitzen Winkels liegen, links davon diejenigen, die innerhalb des Complementärwinkels liegen. Die letzte Spalte bezieht sich auf eine im Anhang dieses Theiles gemachte Bemerkung b. In allen vier Tafeln war die Richtung der Gitterstriche senkrecht zur Einfallsebene; jedoch bildete diese Richtung in den Tabellen 3. und 5. 180° mit der Richtung in den Tabellen 4 und 6. Dieser Umstand wird durch die Zeichen in und in angedeutet.

Die Intensität des vom Glasgitter reflectirten Lichtes war immer sehr gering und konnte nie mehr als das vom mittleren ab gerechnete erste Hauptmaximum beobachtet werden.

Tabelle 7—12 enthält die Resultate für das Metallgitter; die Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie vorhin. Die Intensität war hier so bedeutend, dass oft das vierte Hauptmaximum noch sehr gut beobachtet werden konnte.

Schliesslich hat das Zeichen — die Bedeutung, dass das betreffende Hauptmaximum nicht vorhanden ist; das Zeichen \* aber, dass es zwar vorhanden ist, jedoch wegen zu grosser Nähe des ersten Collimators nicht beobachtet werden konnte.

### Glasgitter.

	Tab	elle 1.	1 11	Tabelle 2.							
i	·=	0	=.	i	•=	0	≡•				
70°	0,3110	0,3260	0,3220	700	0,0411	0,0393	0,0413				
60	1620	1980	1890	60	14	10	18				
50	. 1080	1290	1010	50	45	51 -	47				
40	711	908	759	40	145	185	148				
30	588	690	547	30	243	328	228				
20	420	565	478	20	305	408	355				
10	0,0363	0,0506	0,0390	10	0,0356	0,0468	0,0358				

ist:

den inkel aus  $P_1P_2$  der telst 580) ist. d da

t die Vereten ngen

mitt-

fficierthe wir

uge-

der zum auf oder

die vom Spalvon riche

tung

Tabelle 5.	
Second	Gesammt intensität
Second	0,3427
So	0,1842
40	0,1288
30	0,0791
Tabelle 5.	0,0576
Tabelle 5.    Tabelle 5.   Tabelle 6.	0,0509
Tabelle 5	-
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	_
Tabelle   Tabe	
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	Gesammi intensităt
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,0402
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,0016 0,0043
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,0150
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,0256
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,0326
$ \begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	_
80°         0,6640         0,8480         0,7130         80°         0,4380         0,4690           70         5020         8080         5190         70         3600         3550           60         3520         7440         3590         60         929         2880           50         2850         6490         2780         50         320         3170           40         1810         6810         1840         40         377         4150           30         1500         6660         1510         30         626         4750           20         1250         6130         1240         20         1145         5130           10         0,1040         0,5100         0,1040         10         0,1320         0,5460    Tabelle 9.        i     4     3     2     1     1     1           80°         0,0244         0,0113         0,0124         0,0353         0,6760         —         —         6	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	===
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,4350
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3460
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	1060
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	505
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	404
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	488
$egin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	920
80 ° 0,0244 0,0113 0,0124 0,0353 0,6760 0	0,0885
80 ° 0,0244 0,0113 0,0124 0,0353 0,6760 0	lesammt-
	intensität
	0,6931
60 * 358 352 605 3330	0,5853
50 * 560 327 629 2180	0,5853
40 0,0161 * 577 854 1320	0,5853
30 - * * 363 798 0,0447 -	0,5853
20 - 0,0228 * 365 902 957 -	0,5853
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,5853

ma

80° 70° 60° 50° 40° 30° 20° 10° 0

i

80 ° 70 ° 60 ° 50 ° 40 ° 30 ° 20 ° 10 ° 0

(6) bes

Tabelle 10.

3427 ,1842 ,1288 ,0791 ,0576 ,0509

0402 ,0016 ,0043 ,0150 ,0256 ,0326

mmtnsität

3931

5853

i	4 15	3	2	101	ii	1	2	Gesammt- intensität
80°	0,0033	0,0074	0,0248	0,1310	0,6800	_	_	0,7141
70	26	172	486	1530	4800	0.11	1 11	0,5708
60		235	529	2370	3810	-	-	
50	*	235	669	2300	1960	_	-	_
40	0,0155	*	581	2580	1510		_	_
30	_			1729	879	0,0167	-	_
20	-	0,0071		2520	887	317	_	_
10	_	_	274		0,0767	360	0.0044	_
0	_	-	0,0233	0,1170	*	0.0225	0,0186	_

Tabelle 11.

i	4	3	2	1		1	2	Gesammt- intensität
80°	0,0165	0,0134	0,0084	0,0289	0,2830	-	_	0,2969
70	43	183	111	302	929	-		0,1191
60	*	65	68	139	417	-	-	_
50	*	49	83	119	824	-	_	
40	0,0022		180	317	1530	-	_	_
30	-			284	1290	0.0753	-	
20	-	0,0030	*	290	1220	690	_	_
10	-	-	141	*	0.1200	1450	0,0080	_
0		-	0,0019	0.0196		0.1310	0,0170	_

Tabelle 12.

i	7.4	3	2	1	ı	1	2	Gesammt- intensität
800	0,0133	0,0212	0.0715	0,3320	0,2810	00000	March At	0,3827
70	56	203	752	2900	914	-		0,2546
60		161	416	2310	352	-	-	-
50	*	24	77	491	797	-	-	-
40	0,0017		312	1900	1640		-	-
30	-	*		1250	1090	0,0075	-	-
20	-1	0.0078		1610	1300	101	_	-
10	-	-	286		0,1070	178	0,0012	-
0		-	0.0170	0.1310	*	0.0196	0.0019	-

#### 4. Anhang.

a. Bei Gittererscheinungen wird die Lage der Hauptmaxima durch die Gleichung:

(6)  $d \cdot [\sin i - \sin \vartheta_{\nu}] = \nu \lambda$  bestimmt, in welcher d das Intervall des Gitters, i den Einfallswinkel des Lichtes,  $\vartheta_{\nu}$  der Winkel, den das  $\nu$ . Haupt-

maximum mit der Gitternormale bildet, und  $\lambda$  die Wellenlänge bedeutet. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob diese Gleichung auch bei den benutzten sehr engen Gittern Geltung hat.

Folgende Tabelle enthält einige darauf bezügliche Daten.

de

ter

Lie

ge

sit

1

R

all

sir

de

da

de

si

in

Tabelle 13.

$$\frac{\lambda}{d} = \frac{\sin i - \sin \theta_{\nu}}{i}$$

i	94		$\vartheta_3$		92		$\vartheta_1$		90		$\theta_1$		92	$\frac{\lambda}{d}$
800	-38° 2	24'	-120	42'	100	28'	350	40'	800	00'				0,40159
70	-41 4	47	-15	22	- 7	51	32	33	70	00	-		_	0,40157
60	-47 4	42	-19	47	3	36	27	41	60	00	_		-	0,40149
50	*		-25	59	- 2	7	21	22	50	00	-		-	0,40153
40	-740 5	27'			- 9	13	13	59	40	00	-	, Hill	-	0,40139
30	_		-44	49	-17	37	5	41	30	00	640	17'		0,40121
20	-		-59	34			-8	24	20	00	47	57	-	0,40109
10	-		_		-38	57			10	00	35	6	770 22	0,40124
0	-		_		-53	22	23	38	0	00	23	38	53 22	0.40106

b. Die Breite der aus den Bündeln der Hauptmaxima gebildeten Bilder des Diaphragmas  $D_1$  ist für verschiedene Maxima verschieden; man findet deren Winkelbreite aus der Betrachtung, dass die Ränder des Bildes die Hauptmaxima der Ränder von  $D_1$  sind. Bezeichnet man die Einfallswinkel der von den Rändern des Diaphragmas ausgehenden parallelen Bündeln mit  $i_1$  und  $i_2$ , und mit  $\partial_{\nu_i}$  und  $\partial_{\nu_i}$  die Lage ihrer Hauptmaxima, so gelten die Gleichungen:

$$d \cdot (\sin i_1 - \sin \vartheta_{\nu_i}) = d \cdot (\sin i_2 - \sin \vartheta_{\nu_i}) = \lambda \nu.$$

Setzt man (Fig. 4)  $i_1 - i_2 = \varDelta i$  und  $\vartheta_{\nu_i} - \vartheta_{\nu_i} = \varDelta \vartheta_{\nu_i}$  und bemerkt, dass diese Winkel bei kleinen Diaphragmen klein sind (in obigen Beobachtungen war  $\varDelta i = 1:200$ ), so findet man sofort:

(7) 
$$\Delta \vartheta_{\nu} = \frac{\cos i}{\cos \vartheta_{\nu}} \Delta i;$$

und dies ist die Winkelgrösse des Bildes. Bei grossen Einfallswinkeln ist  $\cos i$  klein, und kann  $\Delta \vartheta$ , mehrfach kleiner sein als  $\Delta i$ , wie dies auch thatsächlich der Fall ist. Die in den Tabellen mitgetheilten Intensitätsdaten beziehen sich auf die Erleuchtung

der Flächeneinheit dieses Bildes; es ist nun nicht ohne Interesse, zu wissen, welcher aliquote Theil des einfallenden Lichtes zur Bildung der Hauptmaxima verwendet wird.

len-

ob tern

ten.

xima dene der

xima inkel

llelen

ihrer

10,

gmen

)), so

afalls-

in als bellen

htung

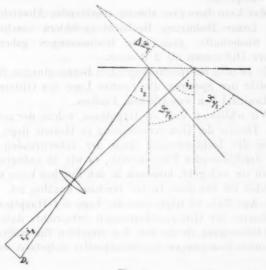


Fig. 4.

Zu diesem Zwecke multiplicire man die in den Tabellen gegebenen und zu je einem Einfallswinkel gehörigen Intensitätsdaten mit den ihnen zukommenden Werthen von  $\Delta\vartheta_{\star}/\Delta i = \cos i/\cos\vartheta_{\star}$  und summire sie. Eine derartige Rechnung kann natürlich nur dort angestellt werden, wo alle vorhandenen Hauptmaxima zugleich auch beobachtbar sind. Die so gefundenen Daten sind in der letzten Spalte der Tabellen 3-6 und 9-12 enthalten.

### 5. Zusammenfassung des experimentellen Resultates.

a. Tabellen 3-6 und 9-12 zeigen mit Entschiedenheit dass die beobachteten Intensitäten der Hauptmaxima mit der gewöhnlichen Beugungstheorie in vollem Widerspruche sind. Nach dieser Theorie hätten die entsprechenden Maxima in in und in einander gleich zu sein, und müssten, bei senk-

rechter Incidenz i=0, die zu beiden Seiten des einfallenden Strahles symmetrisch gelegenen Maxima gleiche Intensität haben, alles Forderungen, denen die Erfahrung durchaus nicht entspricht.

la

se

A

go bi

(4

u

C

F

de

In

di

B

(5

g

(6

da

fe

P

(x

A

Man kann diese ganz abnorm scheinenden Abweichungen unter keiner Bedingung Beobachtungsfehlern zuschreiben, denn wiederholte, ganz neue Bestimmungen gaben nie grössere Differenzen als 2 Procent.

Es ist also bei spectroskopischen Beobachtungen für die Intensität der Spectren die relative Lage des Gitters zum Einfallswinkel von wesentlichem Einfluss.

Wir schliessen, dass die Hypothese, welche der gewöhnlichen Theorie der Gittererscheinung zu Grunde liegt, nach welcher die Lichtbewegung längs der reflectirenden oder Licht durchlassenden Flächentheile, so wie in unbegrenzten Flächen vor sich geht, hingegen in den Furchen keine solche vorhanden ist, für diese Gitter durchaus ungültig ist.

b. Aus Tab. 13 folgt, dass die Lage der Hauptmaxima der Theorie der Gittererscheinungen entspricht, dass also die Lichtbewegung als aus den, den einzelnen Intervallen zukommenden Bewegungen zusammengesetzt aufgefasst werden kann.

c. Die zur Bildung der Hauptmaxima verwendete Lichtmenge übersteigt bei dem Metallgitter nirgends, bei dem Glasgitter nur in wenigen Fällen und nur um ein geringes die vom glatten Rande der Gitter direct reflectirte Lichtmenge, ist aber immer kleiner als die einfallende Lichtmenge.

#### II. Theoretisches.

### 1. Gewöhnliche Theorie der Beugungserscheinungen.

Die Bewegungsgleichungen eines allseitig unbegrenzten homogenen und isotropen elastischen Mittels für transversale Schwingungen sind:

(1) 
$$\Delta^2 u + k^2 u = 0$$
;  $\Delta^2 v + k^2 v = 0$ ;  $\Delta^2 w + k^2 w = 0$ ;

(2) 
$$\frac{d^2u}{dt^2} = a^2u; \quad \frac{d^2v}{dt^2} = a^2v; \quad \frac{d^2w}{dt^2} = a^2w;$$

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0.$$

Es sind dahei xyz die Coordinaten der Gleichgewichtslage eines elastischen Theilchens;  $\dot{x}+u$ , y+v, z+w dieselben für eine beliebige Lage; u, v, w die Componenten des Ausschlages.

Statt der Verrückungen u, v, w kann man Functionen  $\varphi$  und  $\psi$  benutzen, aus denen jene auf geeignete Weise gebildet werden können, wir schreiben:

(4) 
$$\Delta^2 \varphi + k^2 \varphi = 0; \quad \Delta^2 \psi + k^2 \psi = 0$$

den

ität

aus

gen

ben,

nie

die

zum

hn-

ach

oder

zten

lche

ima also

zu-

den

cht-

dem

nges

cht-

nge.

zten

rsale

und nennen  $\varphi$  und  $\psi$ , wie gebräuchlich, Wellenfunctionen.

Satz. Ist  $\psi$  eine Lösung der Gleichung (4), so ist auch  $C \cdot \partial^p \psi / \partial x^m \partial y^n \partial z^0$  eine Lösung derselben, wobei p = m + n + o. Es folgt dies durch unmittelbare Substitution in (4).

Green's Theorem. In einem geschlossenen, von der Fläche  $\mathfrak F$  umgrenzten Raume  $\tau$  seien zwei stetige und eindeutige Functionen  $\varphi$  und  $\psi$  gegeben; ist n die nach dem Innern des begrenzten Raumes  $\tau$  gezogene Normale, so gilt:

$$\int \varphi \, \frac{\partial \psi}{\partial n} \, d\mathfrak{F} + \int \varphi \, \Delta^2 \psi \, d\tau = \int \psi \, \frac{\partial \varphi}{\partial n} \, d\mathfrak{F} + \int \psi \, \Delta^2 \varphi \, d\tau.$$

Fügt man zu beiden Seiten  $k^2 \varphi \psi$  hinzu und bezieht die Gleichung auf Wellenfunctionen, die im Raume  $\tau$  der Bedingung (4) genügen, so reducirt sich das Theorem auf<sup>1</sup>):

(5) 
$$\int \varphi \frac{\partial \psi}{\partial n} d\mathfrak{F} = \int \psi \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\mathfrak{F}.$$

Aus diesem Ausdruck kann man durch geeigneten Vorgang leicht einen allgemeinen Ausdruck der durch Beugung entstandenen Bewegung finden.

Eine Lösung von Gl. 4 ist:

(6) 
$$\varphi' = \frac{\cos k \, \varrho_0}{\varrho_0},$$

dabei bedeutet  $\varrho_0^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2$  die Entfernung eines im Raume  $\tau$  befindlichen vorläufig fixen Punktes  $(x_0y_0z_0)$  von einem auf der F-Fläche befindlichen (xyz) Punkte, ferner ist  $k = 2\pi/\lambda$ , wo  $\lambda$  die Wellenlänge bedeutet.

Dieser Werth von  $\varphi'$  wird im Punkte  $(x_0 y_0 z_0)$  unstetig; man schliesse daher durch eine um  $(x_0 y_0 z_0)$  beschriebene

Helmholtz, Crelle's Journ. 57. p. 1 ff. 1859. Wissenschaftliche Abhandlungen 1. p. 327.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XV.

kleine Kugel diesen Punkt von  $\tau$  aus, beziehe (6) auf die F-Fläche und auf die Kugelfläche, und man findet'):

da

be Pu

8

de

hi

ter

m

80

. (1

ei

di er

be

di

fe

Z

(1

C

d

(7) 
$$4n\psi'_{0} = \int \psi' \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\cos k \varrho_{0}}{\varrho_{0}} \right) d\mathfrak{F} - \int \frac{\partial \psi'}{\partial n} \left( \frac{\cos k \varrho_{0}}{\varrho_{0}} \right) d\mathfrak{F}.$$

Hier bedeutet  $\psi'$  den Werth der Wellenfunction  $\psi'$  längs der F-Fläche, und  $\psi'_0$  den Werth derselben im Punkte  $(x_0y_0z_0)$ . Die Gleichung sagt aus: Ist  $\psi'$  und  $\partial \psi'/\partial n$  an allen Punkten der F-Fläche bekannt, so lässt sich die im Punkte  $(x_0y_0z_0)$  entstehende Wellenfunction aus der Gleichung berechnen.

Eine andere Lösung der Wellengleichung (4) ist:

(8) 
$$\varphi'' = \frac{\sin k \varrho_0}{\varrho_0};$$

 $\varphi''$  ist überall, auch im  $(x_0y_0z_0)$  Punkte stetig, daher wird Green's Theorem nun:

(9) 
$$0 = \int \psi'' \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\sin k \varrho_0}{\varrho_0} \right) d \mathfrak{F} - \int \frac{\partial \psi''}{\partial n} \frac{\sin k \varrho_0}{\varrho_0} d \mathfrak{F}$$

und bedeutet hier  $\psi''$  eine andere Wellenfunction längs der Fläche  $\mathfrak{F}$ . Man hat nun:

$$\frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\cos k \, \varrho_0}{\varrho_0} \right) = \left\{ -k \, \varphi'' - \frac{\varphi'}{\varrho_0} \right\} \frac{\partial \, \varrho_0}{\partial n}; \quad \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\sin k \, \varrho_0}{\varrho_0} \right) = \left\{ k \, \varphi' - \frac{\varphi''}{\varrho_0} \right\} \frac{\partial \, \varrho_0}{\partial n};$$
substituirt man diese Werthe in (7) und (9) und addirt beide Gleichungen, so ist sofort:

$$(10) \left\{ \begin{array}{c} 4\pi\psi_{0} = 4\pi\psi'_{0} = \int \left\{ -k\left(\psi'\,\varphi'' - \psi''\,\varphi'\right) \frac{\partial\,\varrho_{0}}{\partial\,n} \right. \\ \left. - \left(\psi'\,\varphi' + \psi''\,\varphi''\right) \frac{1}{\varrho_{0}} \frac{\partial\,\varrho_{0}}{\partial\,n} - \left(\varphi'\frac{\partial\,\psi'}{\partial\,n} + \frac{\partial\,\psi''}{\partial\,n}\,\varphi''\right) \right\} d\,\mathfrak{F}. \end{array} \right.$$

Auch diese Gleichung bestimmt die im  $(x_0y_0z_0)$  auftretende Wellenfunction, sobald  $\psi'$ ,  $\psi''$ ,  $\partial \psi'/\partial n$ ,  $\partial \psi'/\partial n$  für alle Punkte der Fläche  $\mathcal{F}$  gegeben ist.

Will man also Gleichung (10) für wirkliche Fälle benutzen, so müssen bezüglich der soeben erwähnten Functionen gewisse Annahmen gemacht werden.

Eine der einfachsten Annahmen ist:

(11) 
$$\psi' = \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_1} \cos \left( 2\pi \frac{t}{T} + \delta - k\varrho_1 \right); \ \psi'' = \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_1} \sin \left( 2\pi \frac{t}{T} + \delta - k\varrho_1 \right);$$

<sup>1)</sup> Kirchhoff, Mechanik, p. 324.

dabei bedeutet  $\varrho_1$  die Entfernung eines innerhalb des Raumes  $\tau$  befindlichen Punktes  $(x_1y_1z_1)$  (des Erregungscentrums) vom Punkte (xyz) der Fläche  $\mathfrak{F};\ \mathfrak{A}$  eine Constante,  $k=2\pi/\lambda$  und  $\delta$  die Anfangsphase dieses Centrums.

Man bemerkt, dass nach (11) die Functionen  $\psi'$  und  $\psi''$  den Gleichungen (4) Genüge leisten, und dass sie also Kugelwellen darstellen, die vom Punkte  $(x_1y_1z_1)$  ausgehen, ungehindert zur F-Fläche gelangen und dort wie im unbegrenztern Raume Bewegung erzeugen.

Setzt man diese Werthe von  $\psi'$  und  $\psi''$  in (10) und bemerkt, dass:

$$\begin{split} &\frac{\partial \, \psi'}{\partial \, n} = \left( k \, \psi'' \, - \, \frac{\psi'}{\varrho_1} \right) \frac{\partial \, \varrho_1}{\partial \, n} \, ; \, \frac{\partial \, \psi''}{\partial \, n} = \left( - \, k \, \psi' \, - \, \frac{\psi''}{\varrho_1} \right) \frac{\partial \, \varrho_1}{\partial \, n} \, ; \\ &- \, \psi' \, \varphi'' + \, \psi'' \, \varphi' = \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_0 \, \varrho_1} \sin \left[ 2 \, \pi \, \frac{t}{T} + \, \delta - k (\varrho_0 + \varrho_1) \right] ; \\ &\psi' \, \varphi' + \psi'' \, \varphi'' = \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_0 \, \varrho_1} \cos \left[ 2 \, \pi \, \frac{t}{T} + \, \delta - k (\varrho_0 + \varrho_1) \right] , \end{split}$$

so wird 1):

n

m

ıg

rd

er

uf-

für

e-

en

1);

$$4\pi\psi_{0} = k \int \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_{0}\varrho_{1}} \frac{\partial(\varrho_{0} - \varrho_{1})}{\partial n} \sin\left[2\pi \frac{t}{T} + \delta - k(\varrho_{0} + \varrho_{1})\right] d\mathfrak{F}$$

$$(12) \quad -\int \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_{0}\varrho_{1}} \left(\frac{1}{\varrho_{0}} \frac{\partial\varrho_{0}}{\partial n} - \frac{1}{\varrho_{1}} \frac{\partial\varrho_{1}}{\partial n}\right) \cos\left[2\pi \frac{t}{T} + \delta - k(\varrho_{0} + \varrho_{1})\right] d\mathfrak{F}.$$

Im Falle die Fläche 3 aus einem dunklen Schirm mit einer Oeffnung besteht, kann sich das Integral nur über die durch den Rand der Oeffnung gelegte, fictive Oeffnung 3 erstrecken.

Gleichung (12) ist ein allgemeiner Ausdruck für die gebeugte Bewegung; angewendet auf Lichterscheinungen, fällt das zweite Glied fort, da  $1/\varrho$  sehr klein gegen  $k=2\pi/\lambda$  ist, ferner wird  $\mathfrak{A}/\varrho_0\,\varrho_1$  und auch  $\partial(\varrho_0-\varrho_1)/\partial n$  vor das Integralzeichen kommen, und man findet die bekannte Formel:

$$(12_{\rm a})\ 4\pi\psi_0 = \frac{k\mathfrak{A}}{\varrho_0\varrho_1}\frac{\partial(\varrho_0-\varrho_1)}{\partial n}\int\!\sin\!\left[2\pi\,\frac{t}{T} + \delta - k(\varrho_0+\varrho_1)\right]\!d\mathfrak{F}.$$

Aus diesem Ausdrucke kann man für die Verrückungscomponenten beliebige Werthe erhalten; am einfachsten durch Bildung eines Differentialquotienten. Man findet für

<sup>1)</sup> Kirchhoff, Vorlesungen über mathem. Optik.

diese Quotienten sehr einfache Ausdrücke, wenn man Folgendes beachtet. Die Richtungscosini von  $\varrho_0$  und  $\varrho_1$  sind:

$$\begin{array}{c} \cos \alpha_0 = \frac{x_0 - x}{\varrho_0} \, \text{etc.}; & \cos \alpha_1 = \frac{x - x_1}{\varrho_1} \, \text{etc.}; \\ \frac{\partial}{\partial n} \, \varrho_0 = \frac{x_0 - x}{\varrho_0} \cos (n \, x) + \, \text{etc.}; & \frac{\partial}{\partial n} \, \varrho_1 = \frac{x - x_1}{\varrho_1} \cos (n \, x) + \, \text{etc.}; \end{array}$$

dabei ist der Punkt (xyz) der Ort des Elementes  $d\mathfrak{F}$ . Ist der Anfangspunkt des Coordinatensystems in  $\mathfrak{F}$  oder dessen unmittelbarer Nähe, so ist x, y, z verschwindend klein gegen

 $x_0 y_0 z_0, x_1 y_1 z_1.$ 

Bildet man nun  $\partial \psi_0/\partial x_0$ , so wird nur das von der Aenderung des unter dem Integralzeichen befindlichen sin herrührende Glied endlichen Werth haben, die übrigen fallen fort. Est ist daher:

$$\begin{split} &-4\,\pi\,\frac{\partial\,\psi_0}{\partial\,x_0} = \frac{k\,\mathfrak{A}}{\varrho_0\,\varrho_1} \cdot \frac{\partial\,(\varrho_0-\varrho_1)}{\partial\,n} \cdot k\,\frac{\partial\,\varrho_0}{\partial\,x_0} \int\!\cos\left[2\,\pi\,\frac{t}{T} + \delta - k(\varrho_0+\varrho_1)\right] d\mathfrak{F}; \\ \mathrm{da\ jedoch\ }\cos\alpha = &-\sin\left(\alpha - \pi/2\right), \ \mathrm{so\ wird\ schliesslich}: \end{split}$$

(12<sub>b</sub>) 
$$\frac{\partial \psi_0}{\partial x_0} = \left( h \frac{\partial \varrho_0}{\partial x_0} \right) \psi_{0, \delta - \pi/3}$$

Man hat also in dem nach  $(12_a)$  berechneten Werth von  $\psi_0$  statt  $\delta$  zu setzen  $(\delta - \pi/2)$  und mit  $(k \partial \varrho_0/\partial x_0)$  zu multipliciren, um daraus unmitttelbar den Quotienten nach  $x_0$  zu finden.

Die aus diesen Quotienten gebildeten Elongationen  $u_0$ ,  $v_0$ ,  $w_0$  hat man derart zu wählen, dass sie der Bedingung der Transversalität, Gleichung (3), genügen. (Vgl. Gleichung 14 und 15).

Aus Formel (12) folgt nun die gewöhnliche Theorie der Gittererscheinungen, die aber mit der im I. Theil enthaltenen Erfahrung in vollem Widerspruche steht.

# 2. Allgemeinere Theorie der Gittererscheinung.

a. Allgemeinerer Ausdruck der Wellenfunction und der Elongation. Unser Ausgangspunkt sei Gleichung (10). Dieselbe bestimmt die Wellenfunction der gebeugten Bewegung, wenn  $\psi'$ ,  $\psi''$ ,  $\partial \psi'/\partial n$  und  $\partial \psi''/\partial n$  an allen Punkten der durch die Ränder der beugenden Oeffnung gelegten Fläche  $\mathfrak F$  gegeben sind, und für den ganzen betrachteten Raum die Wellengleichungen (4) gelten.

Die Gitterfläche ist in ausserordentlich zahlreiche Intervalle getheilt, deren jedes aus einem schmalen reflectirenden (oder Licht durchlassenden) Streifen und einer Furche besteht. Der Querschnitt eines solchen Intervalles sei etwa

durch 1 2 3 4, Fig. 5, dargestellt; die Grenzen desselben sind die Geraden 1 und 4.

):

er

en

n-

r-

en

on

ip-

en.

en

ng

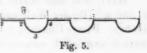
ng

ler

en

on ing ten ten

ten



Wir wissen nicht, ob

bei sehr engen Metallgittern der Flächenstreifen 1,2 eben ist, auch kennen wir nicht den Querschnitt 2 3 4 der Furche, selbst beim Glasgitter nicht, noch weniger die Art der Lichtbewegung an der Linie 1 2 3 4, aber wie aus Tab. 13 des I. Theiles folgt, muss die Lichtbewegung eine homogene sein.

Wir legen nun durch die Grenzlinien 1 und 4 des Intervalles die ebene Fläche 3, wählen den Mittelpunkt dieser Fläche zum Anfangspunkt unseres rechtwinkeligen Coordinatensystems, dessen Y-Axe parallel der Furchenrichtung sei; die Z-Axe sei die Normale des Gitters und die X-Axe die zur Furchenrichtung senkrechte Richtung in der 3-Fläche.

Die Punkte der F-Fläche haben Wellenfunctionen, deren Amplitude und Phase sich von Ort zu Ort ändert. Wir können, ohne die Allgemeinheit der Betrachtung zu beschränken, voraussetzen, dass alle Punkte, die längs einer zur Furchenrichtung parallelen Geraden liegen, gleiche Amplitude haben, eine Voraussetzung, die ganz naturgemäss ist; demnach wird eine Amplitudenänderung nur nach x stattfinden. Wir setzen nun für die Wellenfunction an der F-Fläche (XY-Ebene) statt (11):

$$(13) \begin{cases} \psi' = \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_1} f_1(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x) \cos \left[ 2 \pi \frac{t}{T} + \delta - k \varrho_1 + g_1(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x) \right] \\ \psi'' = \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_1} f_1(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x) \sin \left[ 2 \pi \frac{t}{T} + \delta - k \varrho_1 + g_1(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x) \right] \end{cases}$$

Es ist hier  $(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1)$  die Richtung des einfallenden Strahles  $\varrho_1$ ;  $f_1(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x)$  und  $g_1(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x)$  sind die Functionen, welche die Abhängigkeit der Amplitude und Phase vom Ein-

fallswinkel darstellen und zugleich ihre Aenderung nach x. Es sind  $f_1(\ldots)$  und  $g_1(\ldots)$  nur der Bedingung unterworfen, dass sie endlich und stetig bleiben; diese Bedingung folgt

übrigens aus der Natur der Bewegung.

Aber, wie man sofort bemerkt, leisten die Werthe von  $\psi'$  und  $\psi''$  (13) der Wellengleichung (4) im Allgemeinen nicht Genüge. Dieser Umstand ist von vornherein klar: man kann nämlich unmöglich voraussetzen oder erwarten, dass die Bewegung in unmittelbarer Nähe der Furchen und Ränder in derselben Weise geschehe, wie im unbegrenzten Raume, für welchen die Gleichungen (4) gelten.

Bevor wir weiter gehen, ist die Frage zu erwägen, ob wir auch in diesem, allgemeineren Falle die Gleichung (10), die mit Hülfe des Green'schen Satzes und der Wellengleichung (4) abgeleitet wurde, benutzen dürfen. Eine kleine Ueberlegung zeigt, dass bei Lichtbewegungen dies sehr

näherungsweise gestattet ist.

und erstreckt sich die Integration über den, innerhalb  $\tau$  befindlichen Theil der Schicht. Nach Helmholtz heisst  $(\Delta^2\psi+k^2\psi)$ :  $4\pi$  die Dichtigkeit der Erregungspunkte im Raume in unserem Falle eine Function der Coordinaten und der Zeit. Das Raumintegral ist also mit  $\lambda$ , das Flächenintegral  $\int \varphi (\partial \psi/\partial n) d\Im$  aber mit  $k=2\pi/\lambda$  proportional, somit verschwindet das erstere gegen das letztere. Dasselbe gilt für das andere Glied. Daher darf Gleichung (10) auch in diesem Falle benutzt werden.

Man setze nun die Werthe  $\psi'$  und  $\psi''$  aus (13) in (10); darin tritt  $\partial \psi'/\partial n$  und  $\partial \psi''/\partial n$  auf. Da die Entfernungen  $\varrho_1$  und  $\varrho_0$  ganz ausserordentlich vielmal grösser sind als die Breite d eines Intervalles, und ferner die Normale n mit der

positiven Z-Axe zusammenfällt, so wird mit Hinweglassung des unendlich kleinen Gliedes:

(13a) 
$$\begin{cases} 4\pi \psi_0 = \frac{k\Re}{q_0 q_1} \cdot \frac{\partial (q_0 - q_1)}{\partial n} \int f(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x) \sin \left[ 2\pi \frac{t}{T} + \delta - h(q_0 + q_1) + g(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x) \right] d\Im; \end{cases}$$

fen.

olgt

von

Bein für

, ob

(10),

len-

eine

sehr

igel-

er-

ung

eser,

er  $\varphi$ 

etive n (5)

lb T

eisst

ne in

Das

n)dF

stere

aher

(10);

ngen

s die

t der

dabei ist der Zusammenhang zwischen  $f_1$ ,  $g_1$  und f, g:

$$(13_{b}) \begin{cases} kf_{1} \frac{\partial (\varrho_{0} - \varrho_{1})}{\partial n} + f_{1} \cdot \frac{\partial g_{1}}{\partial n} = kf \cdot \frac{\partial (\varrho_{0} - \varrho_{1})}{\partial n} \cdot \cos(g - g_{1}) \\ \frac{\partial f_{1}}{\partial n} = kf \cdot \frac{\partial (\varrho_{0} - \varrho_{1})}{\partial n} \cdot \sin(g - g_{1}) \,. \end{cases}$$

Diese Function  $\psi_0$  genügt im Punkte  $(x_0 \ y_0 \ z_0)$  der Wellengleichung (4) bis auf unendlich Kleines.

Ihre Differentialquotienten nach  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$  werden nach Gleichung (12<sub>b</sub>) gebildet, und daraus die Verrückung des des Theilchens in  $(x_0, y_0, z_0)$ .

Die Gittererscheinung ist nach obiger Annahme nur in der XZ-Ebene vorhanden, wenn diese Ebene zugleich die Einfallsebene des Lichtes ist; parallel zur Furchenrichtung ist keine Beugung. Dies gilt solange  $y_1$  und  $y_0$  sehr klein sind.

Wir wollen nun zwei besondere Classen der Bewegung, die den zwei Beobachtungsgruppen im experimentellen Theile entsprechen, bilden. Wir setzen  $\varrho_0^2 = (x_0 - x)^2 + (y_0 - y)^2 + z_0^2$  und:

a) 
$$u_0 = \frac{\partial \psi_0}{\partial z_0} = \frac{\partial \varrho_0}{\partial z_0} k \psi_0 = 0$$
;  $v_0 = -\frac{\partial \psi_0}{\partial z_0} = -\frac{\partial \varrho_0}{\partial z_0} k \psi_0 = \pi/2$ 

Es ist dies eine lineare Schwingung, die parallel zur Einfallsebene vor sich geht, und die den Gleichungen (1), (2) und der Bedingung der Transversalität, Gleichung (3), Genüge leistet.

Die resultirende Schwingung ist:

(14) 
$$(u_0^2 + w_0^3)^{1/2} = k \psi_0^{(\delta - \pi/2)}$$

da ja ohne weiteres  $(x_0-x)/\varrho_0=x_0/\varrho_0$  etc. gesetzt werden kann. Die Amplitude dieser Schwingung ist demnach k-mal grösser als die Amplitude der Wellenfunction. — Wir setzen ferner:

b) 
$$u_0 = 0;$$
  $v_0 = \left[ \left( \frac{\partial w_0}{\partial x_0} \right)^2 + \left( \frac{\partial w_0}{\partial z_0} \right)^2 \right]^{1/2};$   $w_0 = 0.$ 

Es bedeutet dies eine einfache, zur Einfallsebene senkrechte Schwingung, die ebenfalls Gl. (1), (2) und der Bedingung der Transversalität genügt, da in  $\varrho_0$  das  $y_0$  nur sehr klein ist, und  $\psi_0$  schon bei äusserst kleinen Werthen von  $y_0$  verschwindet. Die Elongation ist:

(15) 
$$v_0 = k \psi_0 \atop (\delta - \pi/2)$$

also ist auch hier die Amplitude der Schwingung k-mal grösser als die Amplitude der Wellenfunction.

Wir sehen somit aus (14) und (15), dass in den betrachteten beiden Fällen der Beobachtung alle Verhältnisse der Schwingungsamplitude und auch der Phase der Bewegung unmittelbar durch die Wellenfunction gegeben sind, sodass nur die Untersuchung und Bestimmung letzterer durchzuführen ist.

b. Berechnung der Wellenfunction. Wir bezeichnen die Entfernung des Mittelpunktes von  $\mathfrak{F}$  vom leuchtenden, resp. erleuchteten Punkte mit  $R_1$  und  $R_0$ ; und ist:

$$R_1^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2;$$
  $R_0^2 = x_0^2 + y_0^2 + z_0^2,$ 

wobei  $y_1$  und  $y_0$  sehr kleine Werthe haben; ferner sind die Coordinaten des Flächenelementes  $d_{\widetilde{Y}}$ : x, y, 0, sodass:

(19

$$\begin{array}{ll} \varrho_1{}^2 = (x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + z_1{}^2; & \varrho_0{}^2 = (x_0-x)^2 + (y_0-y)^2 + z_0{}^2. \\ \text{Entwickelt man } \varrho_1 \text{ und } \varrho_0 \text{ nach Potenzen von } x \text{ und } y, \text{ bemerkt, dass p. 596, } \cos \omega_1 = (-x_1)/\varrho_1 \text{ etc., so wird:} \end{array}$$

$$\begin{split} \varrho_0 + \varrho_1 &= R_0 + R_1 + x \left(\cos\beta_1 - \cos\beta_0\right) + y \left(\cos\beta_1 - \cos\beta_0\right) \\ &= R_0 + R_1 + x \alpha + y \beta \,, \end{split}$$

wobei: 
$$\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0 = \alpha$$
;  $\cos \beta_1 - \cos \beta_0 = \beta$ 

gesetzt wurde. Setzt man diesen Werth in (13a) ein, so lässt sich, da  $d\mathfrak{F}=dxdy$ , der Ausdruck sofort nach y integriren, und man erhält, wenn wir die Höhe eines Intervalles (Länge eines Gitterstriches) mit b, die Breite des Intervalles mit d bezeichnen:

$$(16) \left\{ 4\pi \psi_0 \frac{k\mathfrak{A}}{\varrho_0 \varrho_1} \cdot \frac{\partial (\varrho_0 - \varrho_1)}{\partial n} \cdot b \cdot \frac{\sin \frac{\pi b \beta}{\lambda}}{\frac{\pi b \beta}{\lambda}} \cdot \int_{-d/2}^{+d/2} f(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x) \cos \left[ 2\pi \frac{t}{T} + b - k(R_0 + R_1) - kx\alpha + g(\alpha_1 \beta_1 \gamma_1, x) \right] dx \right\}.$$

Wir kennen nun weder f(...) noch g(...), und lässt sich daher die Integration unmittelbar nicht durchführen; das Integral selbst hat folgende Form  $(p = 2\pi t/T - k(R_0 + R_1))$ :

(17) 
$$\begin{cases} \cos p \left\{ \int f(....) \cos[g(....)] \cos(kx\alpha) dx + \int f(....) \sin[g(....)] \sin(kx\alpha) dx \right\}, \\ + \sin p \left\{ \int f(....) \cos[g(....)] \sin(kx\alpha) dx - \int f(....) \sin[g(....)] \cos(kx\alpha) dx \right\}. \end{cases}$$

Die Amplituden und Phasen ändern sich zweifellos stetig längs der F-Fläche, daher auch die unter den Integralzeichen stehenden Ausdrücke dieselbe Eigenschaft besitzen werden.

Um dem Integral eine bequemere Form geben zu können, wollen wir diese Functionen in solcher Weise darstellen, welche die Integration gestattet. Setzen wir:

$$z = \frac{2\pi}{d}x,$$

nal

ch-

der

un-

nur ist.

ch-

len,

die

be-

30)

ich.

man ines nen:

sich

In-

so werden die Grenzen der neuen Veränderlichen z,  $+\pi$  und  $-\pi$ , da die Grenzen von x, +d/2 und -d/2 sind. Wir schreiben nun die gewöhnlichen Fourier'schen Reihen:

$$(19) \begin{cases} f\left(\alpha_{1}\beta_{1}\gamma_{1}, \frac{d}{2\pi}z\right) \cos\left[g\left(\alpha_{1}\beta_{1}\gamma_{1}, \frac{d}{2\pi}z\right)\right] \\ = \frac{1}{2}b_{0} + b_{1}\cos z + \dots + b_{m}\cos mz + \dots + a_{1}\sin z + \dots + a_{m}\sin mz + \dots \\ f\left(\alpha_{1}\beta_{1}\gamma_{1}, \frac{d}{2\pi}z\right) \sin\left[g\left(\alpha_{1}\beta_{1}\gamma_{1}, \frac{d}{2\pi}z\right)\right] \\ = \frac{1}{2}d_{0} + d_{1}\cos z + \dots + d_{m}\cos mz + \dots + c_{1}\sin z + \dots + c_{m}\sin mz + \dots \end{cases}$$

Die Coëfficienten a, b, c, d sind Functionen der Einfallswinkel  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ .

Setzt man diese Reihen in (17), so reducirt sich dieser Ausdruck auf die Auffindung folgender typischer Integrale:

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos\left(\frac{d}{\lambda}z\alpha\right) \cos\left(mz\right) dz = \mp \frac{2\left(\frac{d}{\lambda}\alpha\right) \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda}\alpha\right)}{\left(\frac{d}{\lambda}\alpha\right)^2 - m^2};$$

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \sin\left(\frac{d}{\lambda}z\alpha\right) \sin\left(mz\right) dz = \pm \frac{2 m \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda}\alpha\right)}{\left(\frac{d}{\lambda}\alpha\right)^2 - m^2}.$$

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \sin\left(\frac{d}{\lambda}z\alpha\right) \cos\left(mz\right) dz = 0.$$

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \cos\left(\frac{d}{\lambda}z\alpha\right) \sin\left(mz\right) dz = 0.$$

Die Vereinfachung der beiden ersten Integrale beruht auf dem Satze:  $\sin \pi [(d/\lambda) \alpha + m] = \sin \pi [(d/\lambda) \alpha - m] = \mp \sin [\pi (d/\lambda) \alpha]$ . Das obere Zeichen gilt, wenn m eine ungerade, das untere, wenn m eine gerade Zahl ist.

Substituirt man diese Werthe in (17), so erhalten die daselbst vorhandenen Integrale die Form:

$$\begin{cases} \int_{-d/2}^{+d/2} f(\alpha_1 \, \beta_1 \, \gamma_1, x) \cos \left[g\left(\alpha_1 \, \beta_1 \, \gamma_1, x\right)\right] \cos \left(kx \, \alpha\right) dx \\ = \left\{\frac{\frac{1}{2} b_0}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - \left(2m - 1\right)^2} + \sum_{1}^{\infty} \frac{b_{2m}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - (2m)^2}\right\} d \cdot \frac{1}{\pi} \left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right) \sin \left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right) = B \cdot d, \\ + \frac{d/2}{1} \int_{-d/2}^{+d/2} \int_{-d/2}^{+d/2} \frac{(2m - 1) \, c_{2m - 1}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - (2m - 1)^3} \\ - \sum_{1}^{\infty} \frac{2m \, c_{2m}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - (2m)^2}\right\} \cdot d \cdot \frac{1}{\pi} \sin \left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right) = C \cdot d, \\ = \left\{\sum_{1}^{\infty} \frac{(2m - 1) \, c_{2m - 1}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - (2m - 1)^3} - \frac{2m \, c_{2m}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - (2m)^2}\right\} d \cdot \frac{1}{\pi} \sin \left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right) = A \cdot d, \\ = \left\{\sum_{1}^{\infty} \frac{(2m - 1) \, a_{2m - 1}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - (2m - 1)^2} - \sum_{1}^{\infty} \frac{2m \, a_{2m}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - (2m)^2}\right\} d \cdot \frac{1}{\pi} \sin \left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right) = A \cdot d, \\ + \frac{d/2}{d/2} \int_{-d/2}^{+d/2} \int_{-d/2}^{+d/2} \int_{-d/2}^{+d/2} \int_{-d/2}^{+d/2} \left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - \left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right) \sin \left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right) = D \cdot d. \end{cases}$$

$$+ \sum_{1}^{\infty} \frac{d_{2m}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - (2m)^2} \cdot d \cdot \frac{1}{\pi} \left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right) \sin \left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right) = D \cdot d.$$

Es ist also die Integration durchgeführt, und sind die Coëfficienten A, B, C, D Functionen der Einfallsrichtung α<sub>1</sub>
sin

+

un

(22)

Н

gr

(2

fu al L

ka ai di V

Sq

n

 $\alpha_1$   $\beta_1$   $\gamma_1$  und der Differenz  $\alpha = \cos \alpha_1 - \cos \alpha_0$ . B und D sind unabhängig von  $\alpha$ 's Vorzeichen; hingegen ändern A und C ihr Vorzeichen mit  $\alpha$ . Auch sind alle vier Coëfficienten stetige Functionen von  $\alpha$ , selbst im Falle eines Hauptmaximums.

Wir schreiben also Gleichung (17):  $d \cdot [(B + C) \cos p + (A - D) \sin p]$ ; setzt man aber:

(21) 
$$\begin{array}{l}
B + C = E \sin \chi \\
A - D = E \cos \chi
\end{array}$$
;  $tg \chi = \frac{B + C}{A - D}; \quad E^2 = (B + C)^2 + (A - D)^2,$ 

und schreibt:

lie

ng

$$\partial \varrho_0 / \partial n = \cos \varepsilon_0; \ \partial \varrho_1 / \partial n = \cos \varepsilon_1,$$
 so wird Gleichung (16):

$$(22) \quad 4\pi \psi_0 = \frac{\Re k}{\varrho_0 \varrho_1} (\cos \varepsilon_0 - \cos \varepsilon_1) b \cdot d \cdot \frac{\sin \frac{\pi b \beta}{\lambda}}{\frac{\pi b \beta}{\lambda}} E \sin \left[ 2\pi \frac{t}{T} + \delta - k(R_0 + R_1) + \chi \right].$$

Hat man es mit einem Gitter zu thun, das aus n congruenten Intervallen besteht, so findet man mit Hülfe einer bekannten elementaren Summation, für die Wellenfunction:

$$(23) \begin{cases} 4\pi\psi_{0} = \frac{\Re k}{\varrho_{0}\varrho_{1}} (\cos \varepsilon_{0} - \cos \varepsilon_{1}) (bd) \frac{\sin \frac{\pi b\beta}{k}}{\frac{\pi b\beta}{k}} \\ \cdot \frac{\sin \frac{\pi nd}{k} \alpha}{\sin \frac{\pi d}{k} \alpha} \cdot E \sin \left[ 2\pi \frac{t}{T} + \delta - k(R_{0} + R_{1}) + \chi - \frac{(n-1)\pi d}{k} \alpha \right]. \end{cases}$$

Dies wäre die im Punkte  $x_0$   $y_0$   $z_0$  auftretende Wellenfunction, wenn die Bewegung aus dem Lichtcentrum  $x_1$   $y_1$   $z_1$  allein ausgehen würde. In der Wirklichkeit hat indess jede Lichtquelle eine endliche Ausdehnung; jedes Element derselben ist als Mittelpunkt einer unabhängigen Schwingung zu betrachten, deren Farbe und Amplitude zwar dieselbe sein kann, die aber allgemein als nicht cohärente Schwingungen aufgefasst werden müssen. Dieser Umstand ist von Einfluss auf die Amplitude von  $\psi_0$ . Bei den im ersten Theile behandelten Versuchen ist das ein rechtwinkeliges Parallelogramm mit den Seiten  $\mathfrak a$  und  $\mathfrak b$  bildende Diaphragma  $D_1$ , Fig. 1, p. 578 als Lichtquelle zu betrachten. Das Licht geht von dieser kleinen Oeffnung, die aber dennoch viele tausendmal grössere Dimensionen

hat, als die Wellenlänge, aus, tritt durch die erste Collimatorlinse in parallelen Bündeln zur Gitterfläche und erleidet dort Beugung. Bestimmen wir nun den Werth von  $\psi_0$  in  $(x_0 \ y_0 \ z_0)$ .  $\alpha = c$ 

und

Gitte

und 1

 $D_1$  se

Rich

insof

setze

das r

+ 71

sir

(7

 $-\eta_1$ 

Es is

auf g

 $\eta_0 =$ 

= =

geno

Wer

(25)

quel

wähn nun ficie könn

stun

Inte

tegr Aer

3. Einfluss der endlichen Ausdehnung der Lichtquelle auf das gebeugte Licht.

Es sei  $\varrho_1$  zugleich die Brennweite der ersten Collimatorlinse  $C_1$ ; die vom Element da db ausgehende Wellenfunction habe die Amplitude  $(\mathfrak{A}_1/\varrho_1)$  (da  $db)^{1/\varrho_1}$ . Beim Durchgang durch die Linse erleidet die Amplitude eine Schwächung, die aber für alle, aus den Elementen da db herrührenden Bewegungen dieselbe ist, sodass man den dadurch hinzutretenden Factor als in  $\mathfrak{A}_1$  enthalten annehmen kann.

Demnach ist die Amplitude der Wellenfunction, die von dem in  $(x_1 \ y_1 \ z_1)$  gelegenen unendlich kleinen Elemente  $da \ db$  herrührt:  $\frac{\mathfrak{A}_1 \ (da \ db)^{1/a}}{\varrho_1} = \frac{\mathfrak{A}}{\varrho_1};$ 

und von dieser Amplitude gingen wir aus bei Beginn der Betrachtungen, Gleichung (11).

Jedes Element da db sendet Licht aus, deren Wellenfunction  $\psi_0$  im Punkte  $(x_0 \ y_0 \ z_0)$  durch die typische Gleichung (23) dargestellt wird. Obwohl alle diese Bewegungen durch das Nicol  $N_2$  (Fig. 1) zu geradlinig schwingenden gemacht sind, können sie wegen ihrer Incohärenz nicht interferiren. Bekanntlich ist in solchen Fällen die resultirende Intensität gleich der Summe der einzelnen Intensitäten. In unseren beiden Fällen ist aber die Intensität dem Amplitudenquadrat der Wellenfunction direct proportional, Gl. (14) u. (15); Die Quadratensumme der Amplituden der Wellenfunction wird:

$$(24) \left\{ \int_{-\mathfrak{h}/2}^{+\mathfrak{h}/2} \int_{-\mathfrak{a}/2}^{+\mathfrak{a}/2} \int_{\mathfrak{q}_0^2 \mathfrak{q}_1^2}^{\mathfrak{q}_1^2 k^2} (\cos \varepsilon_0 - \cos \varepsilon_1)^2 \, (b \, d)^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi b \, \beta}{\lambda}}{\left(\frac{\pi b \, \beta}{\lambda}\right)^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{\pi n \, d}{\lambda} \, a}{\sin^2 \frac{\pi d}{\lambda} \, a} \, E^2 \, d\mathfrak{a} \, . \right.$$

Die Ausführung der Rechnung ist in allen reellen Fällen mit Leichtigkeit möglich. Da die Einfallsebene senkrecht zur Furchenrichtung war, setzen wir:

$$a_1 = \frac{\pi}{2} + i; \quad a_0 = \frac{\pi}{2} - \vartheta; \quad \beta_1 = \frac{\pi}{2} - \eta_1; \quad \beta_0 = \frac{\pi}{2} - \eta_0,$$
 also:

or-

lort

 $z_0$ ).

auf

or-

ion

rch

ber

gen

tor

db

der

en-

lei-

gen

ge-

nde unen-(5);

rd:

da.

len

cht

9

 $\alpha=\cos \alpha; \quad -\cos \alpha_0=\sin i-\sin \vartheta; \quad \beta=\cos \beta_1-\cos \beta_0=\eta_1-\eta_0;$  und ist i der Einfallswinkel,  $\vartheta$  der Winkel zwischen der Gitternormale und dem gebeugten Strahl. Die Winkel  $\eta_1$  und  $\eta_0$  sind sehr klein und rühren davon her, dass die Oeffnung  $D_1$  senkrecht zur ZX-Ebene eine sehr kleine Dimension hat.

Bei constantem  $\vartheta$  und  $\eta_0$ , das ist für eine bestimmte Richtung des gebeugten Strahles, ändert sich i und  $\eta_1$  nur insofern, als sie zu verschiedenen Elementen da  $d\mathfrak{b}$  gehören; setzen wir also  $d\mathfrak{a} = \varrho_1 \, di$ ,  $d\mathfrak{b} = \varrho_1 \, d\eta$ ;  $\mathfrak{b}/2 = \varrho_1 \, \eta_1'$ , so wird das nach  $\eta_1$  zu nehmende Integral:

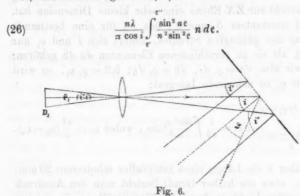
$$\int_{-\pi_{0}^{+}}^{+\eta_{1}^{+}} \frac{\sin^{2}\frac{\pi b(\eta_{1}-\eta_{0})}{\lambda}}{\left(\frac{\pi b(\eta_{1}-\eta_{0})}{\lambda}\right)^{2}} d\eta_{1} = \frac{\lambda}{\pi b} \int_{-\pi_{0}^{+}}^{\sin^{2}\omega_{1}} d\omega_{1}, \text{ wobei } \omega_{1} = \frac{\pi b}{\lambda} (\eta_{1}-\eta_{0}).$$

Es ist aber  $\mathfrak b$  die Länge eines Intervalles mindestens 20 mm; ferner  $\eta_1'$  etwa ein halber Grad; bezieht man den Ausdruck auf gebeugtes Licht in der ZX- (Einfalls) Ebene, in welcher  $\eta_0=0$ , so können die Grenzen von  $\omega_1$ , nämlich  $\mp \omega_1'=\mp (\pi b/\lambda)\,\eta_1'$  ohne merklichen Fehler als  $+\infty$  und  $-\infty$  genommen werden, für welche das rechtsseitige Integral den Werth  $\pi$  annimmt. Dadurch wird aus Gleichung (24):

$$(25) \frac{\mathcal{A}_{1}^{2}}{q_{0}^{2}} k^{2} \lambda b \cdot d^{2} \cos \varepsilon_{0} - \cos \varepsilon_{1})^{2} E^{2} \int_{i}^{i} \frac{\sin^{2} \left[\frac{\pi n d}{\lambda} \left(\sin i - \sin \vartheta\right)\right]}{\sin^{2} \left[\frac{\pi d}{\lambda} \left(\sin i - \sin \vartheta\right)\right]} di.$$

In diesem Ausdrucke ist, (Fig. 6) a die Breite der Lichtquelle  $D_1$ ,  $\mathfrak{a} = \varrho_1(i''-i') = \varrho_1 \Delta i$ . Der Winkel  $\Delta i$  betrug während obiger Versuche immer etwa einen Viertelgrad; da nun  $\varepsilon_0$  constant ist, ferner  $\varepsilon_1$  und die in E enthaltenen Coëfficienten A, B, C, D stetige Functionen von  $(d/\lambda)$   $\alpha$  sind, so können  $\varepsilon_1$  und E für diesen kleinen Intervall  $\Delta i$  als constant angesehen werden.

Hingegen ist die Anzahl n der im Gitter enthaltenen Intervalle d viele Tausend, und wird also der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck schon bei äusserst geringen Aenderungen von i sehr bedeutende Werthunterschiede zeigen. Setzt man zur Abkürzung:  $(\pi d/\lambda) (\sin i - \sin \theta) = e$ ;  $di = (\lambda/\pi d \cos i) de$ , so werden die Grenzen, da hier  $\theta$  als constant zu betrachten ist,  $(\pi d/\lambda) (\sin i' - \sin \theta) = e'$ ,  $(\pi d/\lambda) (\sin i'' - \sin \theta) = e''$ , und das Integral in (25) hat die Form:



Wir beschränken die Berechnung dieses Integrales auf solche Räume, wo Hauptmaxima auftreten, da an anderen Orten gar keine Lichterscheinungen wahrgenommen werden konnten.

Es seien e, und 3, die zu einem Hauptmaximum gehörigen Werthe für den vom Mittelpunkte des Diaphragmas ausgehenden Strahl. Die Bedingung, dass ein v. Hauptmaximum auftrete, ist  $e_0 = \nu \pi$ , dies Hauptmaximum erstreckt sich zwischen den Grenzen  $e = \lceil (n\nu + 1)/n \rceil \pi$  und  $e = \lceil (n\nu - 1)n \rceil \pi$ ; bei diesen Grenzwerthen verschwindet der Ausdruck unter dem Integralzeichen (26). Hingegen ist zwischen den Grenzen  $e = [(n\nu+2)/n]\pi$  und  $e = [(n\nu+1)/n]\pi$  oder  $e = [(n\nu-1)/n]\pi$ und  $e = [(nv-2)n]\pi$  etc. ein Maximum zweiter Classe enthalten. Da nun, wie erwähnt, eo sich auf den von der Mitte von  $D_1$  herkommenden Strahl, hingegen e' und e" auf die von den Rändern von D, ausgehenden Strahl bezieht, und n eine sehr grosse Zahl ist, so können diese Grenzen geschrieben werden:  $ne'' = (n\nu + \mu)\pi$ ,  $ne' = (n\nu - \mu)\pi$ ; es bedeutet dabei µ die Anzahl der im Winkel & 1 enthaltenen Maxima zweiter Classe, welche Anzahl bei der gegebenen Anordnung der Versuche etwa dreissig betrug.

sin<sup>3</sup>
man
schr
= ω

Die Gele zu l

(πd) zu i

were

und selb lend Fläe weld rech

Win und ergi

n =

di

nt

9)

auf ten

ten.

hö-

mas

ipt-

eckt

 $\pi$ ;

nter

zen

 $n \pi$ 

ent-

die und

ge-

deu-

enen enen Es folgt hieraus, dass für die Grenzwerthe:  $\sin^3 e'' = \sin^3 [(u/n)\pi]$  und  $\sin^2 e' = \sin^2 [(\mu/n)\pi]$  sehr klein sind, und man also innerhalb der Integrationsgrenzen ohne Fehler schreiben kann:  $\sin^2 e = (e - \nu \pi)^2$ . Setzt man noch  $n(e - \nu \pi) = \omega$ , so hat das gesuchte Integral die Form:

$$\int_{\omega^2}^{+\mu\pi} \frac{\sin^2\omega}{\omega^2} d\omega.$$

Die numerischen Werthe desselben wurden schon bei anderer Gelegenheit<sup>1</sup>) berechnet, wir haben jetzt nur die Grenze  $\mu$  zu bestimmen.

Es ist nach dem Obigen:  $ne'' - ne' = 2 \mu \pi$ ;  $e'' - e' = (\pi d/\lambda) (\sin i' - \sin i') = (\pi d/\lambda) \cos i' \Delta i$ ; aber i' ist sehr nahezu  $i_0$ , sodass man näherungsweise hat:

$$2\mu = n(e'' - e')/\pi = (n\cos i_0 d/\lambda) \Delta i.$$

Dieser Ausdruck kann in bequemere Form gebracht werden.

Es bedeutet nämlich n die Anzahl der Gitterintervalle, auf welche das vom ersten Collimator austretende Bündel unter dem Winkel  $i_0$  fällt. Die Dimensionen des Bündels und der getheilten Gitterfläche waren immer derartig , dass selbst bei dem grössten Einfallswinkel ( $i=80^{\circ}$ ) das einfallende Bündel mit seinem ganzen Querschnitt auf die getheilte Fläche fiel. Nennen wir die Anzahl der Intervalle, auf welche dieses Bündel von constantem Querschnitte bei senkrechter Incidenz fiel, N, so ist sofort n cos  $i_0=N$  und daraus:

 $2\mu = (d/\lambda) \, N \Delta i = \text{constant für alle Einfallswinkel.}$  Wir hatten in obigen Versuchen  $\Delta i = 1:200; \ d/\lambda = 2,45,$  und N etwa 5000; daraus wird  $\mu$  etwa 30. Die Rechnung ergibt:

 $\frac{1}{\pi} \int_{-30\pi}^{\sin^2 \omega} d\omega = 0.891;$ 

setzt man diesen Werth in (26), dann den so erhaltenen und  $n = N/\cos i$  in (25), so wird aus letzterer Gleichung:

$$\frac{\mathfrak{A}_{1}^{2}}{\varrho_{0}^{2}}\lambda^{2} k^{2} \frac{N(b \cdot d)}{\cos^{2}i}(\cos \varepsilon_{0} - \cos \varepsilon_{1})^{2} E^{2} 0,891.$$

<sup>1)</sup> J. Fröhlich, Wied. Ann. 3. p. 383. 1878.

Es ist aber  $\varepsilon_0$  der Winkel zwischen  $\varrho_0$  und der positiven Normale (hier Z-Axe) des Gitters, also  $\cos \varepsilon_0 = \cos \vartheta$ ; hingegen der Winkel zwischen  $\varrho_1$  und der Z-Axe:  $\varepsilon_1 = \pi/2 + \alpha_1 = \pi - i$ ; also  $\cos \varepsilon_1 = -\cos i$ . Ausserdem ist der constante senkrechte Querschnitt des Strahlenbündels: F = N(b.d); und da sich schliesslich E auf das v. Hauptmaximum bezieht, fügen wir ihm einen Index v bei und schreiben  $k = 2\pi/\lambda$ , sodass aus Gleichung (25) wird:

(27) 
$$\mathfrak{A}_{1}^{2} \frac{F}{\varrho_{o}^{2}} (2\pi)^{2} \left(1 + \frac{\cos \vartheta_{\nu}}{\cos i}\right)^{2} E_{\nu}^{2} \cdot 0.891.$$

Die Intensität des bei dem Einfallswinkel i entstandenen Bildes von  $D_1$  das im  $\nu$ . Hauptmaximum gebildet wird und im Beobachtungsrohr auftritt, ist dem Werthe (27) direct proportional. —

Entfernen wir nun das Gitter, und stellen das Beobachtungsrohr dem Collimator direct gegenüber, so gelangt das Bündel vom Querschnitte F direct ins Beobachtungsrohr und bildet dort, ohne nennenswerthe Beugung erlitten zu haben, das Bild von  $D_1$ . Wir können dies auffassen als eine Beugung bei senkrechter Incidenz durch die sehr grosse viereckige Oeffnung F, deren Seiten a=(Nd) und b=b sind. Es wird hier die Summe (24) von der Form:

$$\int \frac{b/2}{db} \int \frac{\mathfrak{A}_1^2 k^2}{\varrho_0^2 \varrho_1^2} (\cos \varepsilon_0 - \cos \varepsilon_1)^2 (b \cdot Nd)^2 \frac{\sin^2 \frac{\pi Nd}{\lambda} (\sin i - \sin \vartheta)}{\left[\frac{\pi Nd}{\lambda} (\sin i - \sin \vartheta)\right]^2} \cdot \frac{\sin^2 \frac{\pi b}{\lambda} (\sin i - \sin \vartheta)}{\left[\frac{\pi b}{\lambda} (\sin \eta_1 - \sin \eta_0)\right]^2} d\mathfrak{a} d\mathfrak{b}.$$

Dieselbe vereinfacht sich aber ganz ausserordentlich. Es ist  $\varepsilon_1 = \pi$ ,  $\varepsilon_0 = 0$ , ferner sind die von den verschiedenen Elementen  $da\ db$  herrührenden Winkel i und  $\eta_1$  sehr klein, daher auch schon bei geringen Werthen von  $\eta_0$  und  $\vartheta$  der unter dem Integral stehende Ausdruck verschwindet. Setzt man wieder  $\varrho_1 di = da$ ,  $\varrho_1 d\eta_1 = db$ ,  $(\pi Nd/\lambda)(i - \vartheta) = \omega$ ,  $(\pi b/\lambda)(\eta_1 - \eta_0) = \omega_1$ , so haben die Integrale die Form  $f(\sin^2 \omega/\omega^2) d\omega$ . Bemerken wir, dass bei den Grenzen  $\frac{1}{2}a$ 

und von derse Sum

Dies entst aus dring

in deten detension und die

und sind, date

(29)

tuder geset zurüc tg

dabe aber solch und bleib dasje Nem fort.

Ann

und  $\frac{1}{2}$ b die Werthe von  $\omega$  und  $\omega_1$  nach den bei Herleitung von (25) gemachten Betrachtungen sehr gross sind und statt derselben  $+\infty$  und  $-\infty$  gesetzt werden kann, so wird obige Summe einfach:

(28) 
$$\mathfrak{A}_{1}^{2} \frac{F}{\varrho_{0}^{2}} (2 \pi)^{2} \cdot 2^{2}.$$

en

n-

α<sub>1</sub> te

1);

6-

12,

en

nd

b-

gt

zu

sse

ist le-

in, ler

tzt

ω, rm

da

Diesem Werthe ist die Intensität des im Beobachtungsrohre entstehenden Bildes von  $D_1$  proportional, wenn das Bündel aus dem Collimator unmittelbar in das Beobachtungsrohrdringen kann.

### Bestimmung der Lichtbewegung an der Gitterfläche aus den Beobachtungsdaten.

Die im ersten, experimentellen Theile mitgetheilten und in den Tabellen 3-6 und 9-12 enthaltenen Daten bedeuten die Intensität der Hauptmaxima im Vergleiche zur Intensität des einfallenden Lichtes; nach den Gleichungen (27) und (28) sind also diese Daten nichts anderes, als die numerischen Werthe der entsprechenden Grösse:

(29) 
$$0.891. \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{\cos \theta_{\nu}}{\cos i} \right)^{3} E_{\nu}^{2};$$

und da aus Tabelle 13 auch die Werthe von  $\vartheta$ , bekannt sind, ist  $E_r^2$  als bekannt und aus den Beobachtungsdaten gegeben zu betrachten.

Wir wollen nun versuchen, aus den beobachteten Amplituden-Coëfficienten  $E_{\nu}$  und der vorläufig als bekannt vorausgesetzten Phase  $\chi_{\nu}$  auf die Bewegung an der Gitterfläche zurückzuschliessen. Für Hauptmaxima wird aus (21):

$$\operatorname{tg} \chi_{\nu} = (B_{\nu} + C_{\nu}) : (A_{\nu} - D_{\nu}); \quad E_{\nu}^{2} = (B_{\nu} + C_{\nu})^{2} + (A_{\nu} - D_{\nu})^{2};$$

dabei sind  $A_{\bullet}...D_{\bullet}$  aus (20) gegeben. Diese Grössen nehmen aber für Hauptmaxima äusserst einfache Werthe an. Für solche ist nämlich  $(\pi d/\lambda) (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) = (\pi d/\lambda) \alpha = \pm \nu \pi$ , und  $\nu$  eine ganze Zahl, dann wird also  $\sin (\pi \alpha d/\lambda) = 0$ . Es bleibt dann von den Reihen (20) nur je ein Glied, und zwar dasjenige, dessen Index gleich der Zahl  $\nu$  ist, und dessen Nenner also Null wird; alle anderen Glieder haben endlichen Nenner und sind mit  $\sin (\pi \alpha d/\lambda) = 0$  multiplicirt, fallen daher fort. Bleibt somit:

$$\begin{split} B_{\nu} \, d &= \mp \frac{b_{\nu}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - \nu^2} \cdot \frac{d}{\pi} \cdot \left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right) \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right); \\ C_{\nu} \, d &= \pm \frac{\nu c_{\nu}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - \nu^2} \cdot \frac{d}{\pi} \cdot \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right); \\ A_{\nu} \, d &= \pm \frac{\nu \, a_{\nu}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - \nu^2} \cdot \frac{d}{\pi} \cdot \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right); \\ D_{\nu} \, d &= \mp \frac{d_{\nu}}{\left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right)^2 - \nu^2} \cdot \frac{d}{\pi} \cdot \left(\frac{d}{\lambda} \, \alpha\right) \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \, \alpha\right). \end{split}$$

Für das v. Hauptmaximum nehmen diese Glieder den Werth  $^0/_0$  an; setzt man aber  $\pi \alpha d/\lambda = v - \Delta v$  und lässt  $\Delta v$  ohne Ende abnehmen, so wird:

$$\frac{1}{\pi}\frac{\sin\left(\frac{\pi\,d}{\lambda\,\alpha}\right)}{\left(\frac{d}{\lambda}\,\alpha\right)^2-\nu^2}=\pm\,\frac{1}{2\,\nu}=\pm\,\frac{1}{2\,\frac{d}{\lambda}\,\alpha}$$

Daraus ergibt sich sofort:

$$A_{\nu} = \pm a_{\nu}/2$$
;  $B_{\nu} = \mp b_{\nu}/2$ ;  $C_{\nu} = \mp c_{\nu}/2$ ;  $D_{\nu} = \pm d_{\nu}/2$ . Es gilt das obere oder untere Zeichen, je nachdem  $\nu$  ungerade oder gerade ist.

Ist aber  $\nu$  negativ, so wird das Vorzeichen von  $A_{\nu}$  und  $C_{\nu}$  entgegengesetzt. — Wir schreiben nun:

$$E_{\nu}^{2} = \frac{1}{4} \left\{ \mp b_{\nu} \pm c_{\nu} \right\}^{2} + (\pm a_{\nu} \pm d_{\nu})^{2} \right\}$$

$$= \frac{1}{4} \left\{ \mp (b_{\nu} - c_{\nu}) \right\}^{2} + \frac{1}{4} \left\{ \pm (a_{\nu} + d_{\nu}) \right\}^{2}; \quad \text{also:}$$

$$\left\{ 4 \cdot E^{2}_{+\nu} = (b_{\nu} - c_{\nu})^{2} + (a_{\nu} + d_{\nu})^{2}; \quad \text{tg } \chi_{+\nu} = -\frac{b_{\nu} - c_{\nu}}{a_{\nu} + d_{\nu}}; \right.$$

$$\left\{ 4 \cdot E^{2}_{-\nu} = (b_{\nu} + c_{\nu})^{2} + (a_{\nu} - d_{\nu})^{2}; \quad \text{tg } \chi_{-\nu} = +\frac{b_{\nu} + c_{\nu}}{a_{\nu} - d_{\nu}}. \right.$$

Diese Gleichung (30) sagt aus: Hat man die Phase und Intensität zweier Hauptmaxima gemessen, die zu beiden Seiten des mittleren liegen und denselben Index haben, so lassen sich mittelst der Gleichung (30) die bisher unbekannten Coëfficienten  $a_v$ ,  $b_v$ ,  $c_v$ ,  $d_v$  berechnen. Für das mittlere Hauptmaximum hat man es nur mit  $\frac{1}{4}d_0$  und  $\frac{1}{4}b_0$  zu thun.

Hat man etwa die Hauptmaxima 0 bis  $\nu$  beiderseits und das Hauptmaximum  $\nu + 1$  nur einerseits beobachtet,

nach zwei finde kan

max die: Beo pun ein

Pha geg gan au c

> wir der auf

> > vor

auf wie die so bestimmen sich die Coëfficienten  $\frac{1}{2}b_0$ ,  $a_1$ ,  $c_1$ ,  $\frac{1}{4}d_0 \dots d_{\nu}$  nach Obigem, hingegen erhält man aus der Beobachtung nur zwei Daten für die Coëficienten  $a_{\nu+1}$ ,  $b_{\nu+1}$ ,  $c_{\nu+1}$ ,  $d_{\nu+1}$  und findet daher unendlich viele Werthsysteme dieser Unbekannten, die den Daten entsprechen.

Wie wir aus (30) bemerken, haben diejenigen Coöfficienten a, b, c, d, die nicht denselben Index wie das v. Hauptmaximum haben, auf die Intensität und die Phase dieses Hauptmaximums gar keinen Einfluss. Die Beobachtung der Hauptmaxima kann also keinen Stützpunkt für solche Coëfficienten a, b, c, d liefern, deren Index ein anderer ist als der der beobachteten Hauptmaxima.

Es sind also nach (30) die Coëfficienten  $\frac{1}{2}b_0$ ,  $\frac{1}{2}d_0$ ,  $a_1b_1...d_r$  aus den Beobachtungen der Intensität und Phase der Hauptmaxima vollständig bestimmt, hingegen ist die Wahl der übrigen Coëfficienten  $a_{v+1}...d_\infty$  ganz willkürlich, ohne dass deren Vorhandensein auch nur den geringsten Einfluss hätte auf die Intensität und Phase der beobachteten Hauptmaxima.

### 5. Zusammenfassung des theoretischen Resultates.

e-

nd

0:

nd

en

so bett-

un.

its

tet,

Bei Beginn dieser theoretischen Betrachtungen stellten wir uns das Ziel, diejenigen im Sinne der Wellentheorie an der Gitterfläche F möglicherweise stattfindenden Bewegungen aufzusuchen, aus welchen die Beobachtungsresultate folgen.

Im vorhergehenden Abschnitt 4. wurde erwiesen, dass von den ersten, auf der rechten Seite der Gleichungen:

$$\begin{split} f(\alpha_1 \, \beta_1 \, \gamma_1, x) \cos \left[ g \left( \alpha_1 \, \beta_1 \, \gamma_1, x \right) \right] &= \frac{1}{2} \, b_0 + b_1 \cos \frac{2 \pi x}{d} + \cdots \\ &+ b_m \cos \frac{2 \pi m x}{d} + \cdots + a_1 \sin \frac{2 \pi x}{d} + \cdots + a_m \sin \frac{2 \pi m x}{d} + \cdots \\ f\left( \alpha_1 \, \beta_1 \, \gamma_1, x \right) \sin \left[ g \left( \alpha_1 \, \beta_1 \, \gamma_1, x \right) \right] &= \frac{1}{2} \, d_0 + d_1 \cos \frac{2 \pi x}{d} + \cdots \\ &+ d_m \cos \frac{2 \pi m x}{d} + \cdots + c_1 \sin \frac{2 \pi x}{d} + \cdots + c_m \sin \frac{2 \pi m x}{d} + \cdots \end{split}$$

auftretenden Coëfficienten so viele berechnet werden können, wie viel Beobachtungsdaten zu Gebote stehen; hingegen sind die übrigen Coëfficienten beliebig wählbar.

Aus der Quadrirung und Summirung dieser beiden

Gleichungen erhält man  $f^2(\alpha_1\beta_1\gamma_1,\dot{x})$ ; aus deren Division  $\operatorname{tg}[g(\alpha_1\beta_1\gamma_1,x)]$ , welche beide Functionen nach Gleichung (13<sub>b</sub>) und (13) die Wellenfunction an der Gitterfläche beliebig bestimmen.

Aus dem soeben Gesagten folgt, dass man unendlich viele Functionen  $f(\alpha_1\beta_1\gamma_1,x)$  und  $g(\alpha_1\beta_1\gamma_1,x)$  wählen kann, deren jede die Beobachtungsdaten mit gleicher Genauigkeit wiedergibt.

Ja, selbst wenn f und g vollständig bekannt wären, lassen doch die Gl. (13<sub>b</sub>) für die vier Unbekannten  $f_1, g_1, \partial f_1/\partial n, \partial g_1/\partial n$  eine doppelt unendliche Mannigfaltigkeit von Werthen zu.

Man kann also auf Grund der Intensitäts- und Phasenbeobachtungen der Hauptmaxima zurückschliessen auf die Wellenfunction der möglichen Bewegungen an der Gitterfläche; aber ohne Zuziehung sonstiger Bedingungen an der Uebergangsfläche, die uns ganz unbekannt sind, sind wir nicht im Stande zu entscheiden, welche dieser unzähligen und theoretisch nahezu gleichberechtigten Bewegungen die in Wirklichkeit vorhandene sei.

Hierzu kommt, dass bei jedem engeren Gitter sich nur eine endliche, gewöhnlich geringe Zahl von Hauptmaxima beobachten lässt, zwischen welchen kaum, oder wie in den hier mitgetheilten Fällen gar keine wahrnehmbare Lichterscheinungen auftreten, sodass man unter allen Umständen nur eine mässige Zahl von Beobachtungsdaten erhält.

Einen sehr vortheilhaften Anhaltspunkt hätte man, wenn der Querschnitt eines Intervalles, Fig. 5, nämlich der Streifen 12 und die Furchengestalt 2 3 4 bekannt wäre. Indess ist deren Untersuchung mittelst der gegenwärtigen Mikroskope nahezu unmöglich. In der That, die im experimentellen Theil erwähnten Gitter haben ein Intervall von 0,001 4707 mm, und es bedurfte einer sehr starken Vergrösserung und einer eigenen, sehr günstigen Beleuchtung, um die Theilung überhaupt wahrzunehmen; von einer Untersuchung der einzelnen Intervalle kann keine Rede sein.

Selbst wenn man annehmen würde, dass der Querschnitt der Furche derselbe sei, wie der der Spitze des Diamantes, mit dem die Theilung geschehen, so ist es dennoch sehr leicht on

3b)

be-

ch

len

Fe-

sen

 $\partial n$ 

1.

en-

die

ter-

der

wir

und

in

nur

ima

den

cht-

den

nan.

der

äre. igen eri-

von

Ver-

ung, iter-

nitt

ntes.

eicht

möglich, dass an den Rändern der Furche Wülste entstehen, oder dass durch die Theilung selbst die Theilchen der Gittersubstanz an den Oberflächen der Furchen und deren nächster Umgebung constant in einen anderen als normalen Spannungszustand gebracht und erhalten werden. Anomale Zustände solcher Art scheinen die Tab. 1-2 u. 1-8 des I. Theiles anzudeuten.

Solange wir also den Querschnitt des Intervalles und seine Spannungszustände nicht kennen, lässt sich dieser Stützpunkt nicht benutzen.

Wir sahen im Obigen (Abschnitt 2, 3, 4), dass die zur Aufsuchung der unbekannten Functionen f(...) und g(...) oder  $f_1(...)$  und  $g_1(...)$  gegebene allgemeine Methode die Frage der Bewegung an der Oberfläche streng und allgemein in dem Sinne löst, dass sie die aus der Beobachtung folgenden Bedingungen dieser Bewegung explicite darstellt. Die Entscheidung, welche der zahllosen Bewegungen, deren jede die Erfahrungsdaten darstellt, als die thatsächlich vorhandene zu betrachten sei, ist bei dem gegenwärtigen Stand unserer Erfahrung unmöglich.

Aus diesem Grunde unterbleibt die Mittheilung jedweder numerischer Werthe von a, b, c, d.

Wenn nun künftighin experimentelle Untersuchungen von Gittererscheinungen angestellt werden, so wird deren theoretische Interpretation auf Grund der oben gegebenen allgemeinen Methode mit der grössten Leichtigkeit zu bewerkstelligen sein, aber eine Entscheidung werden auch diese nicht bringen können.

Physikal. Inst. der Univ. Budapest, den 1. Jan. 1882.

### VII. Einige Bemerkungen zu Arbeiten der Herren Lommel, Glazebrook und Mathieu<sup>1</sup>); von E. Ketteler.

In einer ersten von drei zusammengehörigen Abhandlungen<sup>2</sup>) habe ich das von mir aufgestellte Dispersions-

<sup>1)</sup> Vergl. Ketteler, Zur Abwehr Wied. Ann. 12. p. 375. 1881.

<sup>2)</sup> Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 363-481. 1881. - Ketteler und Pulfrich, Wied. Ann. 15. p. 387. 1882.

S

gesetz auf durchsichtige und undurchsichtige und in den beiden weiteren auf partiell durchsichtige Mittel angewandt. Da ich in der ersten Arbeit u. a. constatirte, dass schon die älteren Bestrebungen, zu einer empirisch brauchbaren Dispersionsformel zu gelangen, vier Constanten dafür als nothwendig anerkannten, und da ich daher im Hinblick auf die grosse Zahl antiquirter zweiconstantiger Formeln dem neuesten derartigen Ausdruck Hrn. Lommel's 1) keine irgendwie höhere Leistungsfähigkeit zusprechen konnte, so hat sich letzterer veranlasst gesehen, in einer eingehenden Replik 2) auf meine Bemerkungen zurückzukommen.

In derselben berechnet Hr. Lommel zwei Beobachtungsreihen Mascart's, und zwar die Brechungsindices des extraordinären Strahles des Kalkspaths nach der abgekürzten zweiconstantigen und die des ordinären Strahles nach seiner vollständigen vierconstantigen Formel, nachdem er dieselbe zur Vereinfachung der Rechnung einer Reihenentwickelung unterzogen hat, bei welcher leider die Bedeutung der ursprünglichen Constanten verloren ging. Sofern man sich mit einem solchen genäherten Verfahren, dessen Berechtigung ja nach Umständen gewiss nicht zu bezweifeln ist, begnügen will, so hätte es doch wohl nur des einfachen Hinweises bedurft, dass schon Mascart selbst³) seine Beobachtungen nach der fast identischen Formel:

$$n = k\lambda^2 + a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4},$$

(worin n statt nº steht) berechnet hat.

Was andererseits meine Auffassung des Gegenstandes betrifft, so halte ich endlich den Zeitpunkt für gekommen, mit den früheren ungreifbaren und vieldeutigen, mehr empirischen und Näherungsconstanten aufzuräumen und sie vielfach mit Erfolg durch die directen theoretischen Constanten zu ersetzen. In diesem Streben habe ich 4) die ordinäre Kalk-

<sup>1)</sup> Lommel, Wied. Ann. 8. p. 628. 1879.

<sup>2)</sup> Lommel, Wied. Ann. 13. p. 353. 1881.

Mascart, Ann. de l'écol. norm. 1. p. 263. — Vgl. Ketteler, Pogg. Ann. 140. p. 22, 1870.

<sup>4)</sup> Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 364. 1881.

den

ndt.

die

Dis-

oth-

die

sten

nere

erer

eine

ngs-

tra-

wei-

iner

elbe

lung

ur-

sich

ung

igen

be-

ngen

ndes

men.

mpi-

viel-

nten

alk-

eler,

spathreihe nach meiner theoretischen Formel mit einem, zwei und drei Gliedern (d. h. mit zwei, vier, sechs Constanten) berechnet und dadurch festgestellt, dass der Kalkspath im Sinne der Theorie kein einfacher Körper sei. Und da auch die Annahme von nur zwei Absorptionsstreifen zu theoretisch unwahrscheinlichen Resultaten führte, so blieb nichts anderes übrig, als die Zahl der Absorptionen im ultravioletten und ultrarothen Strahlungsgebiete freizugeben und damit nothgedrungen den Constanten der empirisch brauchbaren Formel eine gewisse Unbestimmtheit zu lassen.

Hätte ebenso Hr. Lommel, in dessen sämmtlichen Abhandlungen nur einfache Mittel (mit einzigem Absorptionsgebiet) behandelt werden, die vier theoretischen Constanten seiner Formel für Kalkspath ermittelt und kraft derselben nicht blos die Extinctionscoëfficienten desselben, sondern auch das Verhältniss der Körper- und Aetherdichtigkeit berechnet, so würde ich die Stichhaltigkeit einer solchen Probe dankbar anerkennen. Sie würde mich sogar zwingen, mich selbst mit der mir jetzt noch wider strebenden Forderung Lommel's auszusöhnen, dass ein Gas an der Grenze seiner Verdünnung für sehr lange Wellen einen unendlich grossen Extinctionscoëfficienten habe.

Da sich möglicher Weise der Kalkspath wegen seiner hohen Durchsichtigkeit für ähnliche Rechnungen weniger eignet als etwa Farbstofflösungen, deren Refractions- und Absorptionscurve gleichzeitig ermittelt vorliegen, so durfte ich vielleicht hoffen, dass Hr. Lommel in dieser Richtung meine ausgedehnten Versuchsreihen über das Cyanin¹) verarbeiten und insbesondere die theoretisch so hoch interessante Aetherdichte feststellen werde. Da das indess bisher nicht geschehen ist, so darf ich wohl hier an dieser Stelle constatiren, dass meine Versuchsreihen mit seiner Formel nicht stimmen, weil und sofern sie mit der meinigen stimmen, und dass insbesondere nach der Theorie Lommel's die aus den Refractions- und Absorptionsversuchen hergeleiteten

<sup>1)</sup> Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 481. 1881.

Werthe der Dispersionsconstante keineswegs identisch ausfallen würden.

I

f

n

Im letzten Aufsatz<sup>1</sup>) endlich ist von Hrn. Pulfrich und mir der Nachweis geführt, dass einfache Mittel im Sinne der Theorie bisher überhaupt nicht entdeckt sind, und dass selbst die Cyaninlösungen nicht als solche gelten können. Meine Interpretation der Kalkspathformel erscheint daher auch durch diese neueren Versuche als vollständig legitimirt.

Auf das katoptrische Gebiet der undurchsichtigen Mittel<sup>2</sup>) hat mir Hr. Lommel nicht folgen können. Er denkt sich auch diese Mittel als einfach und kennt überdies in allen seinen Arbeiten nur die Fresnel'schen Intensitätsformeln der gewöhnlichen und totalen Reflexion, nicht aber irgendwelche allgemeinere, die für absorbirende Mittel gültig wären.

So wird in seinem Aufsatze über die Verwendbarkeit des senkrecht zur Axe geschliffenen Magnesiumplatincyanürs zur Herstellung eines Polarisationsapparates 3) die Polarisation des reflectirten blauen Lichtes, welche bei einem Einfallswinkel von etwa 20 beginnen soll und eine "vollständige" genannt wird, auf eine Totalreflexion in der oberflächlichen Molecularschicht zurückgeführt. Dass hier zunächst diese Polarisation, welche die Schwingungen in der Einfallsebene (resp. im Hauptschnitt) erleiden sollen, nur eine genähert oder ziemlich vollständige sein kann, dürfte daraus zu schliesen sein, dass bisher wenigstens in der Natur kein Fall bekannt ist, in welchem das senkrecht zur Einfallsebene schwingende Licht ohne alle Reflexion, also total gebrochen würde. Jedenfalls wird also dieses gebrochene Licht seine Schwingungen ziemlich vollständig senkrecht zur Einfallsebene ausführen. Den etwaigen Zusammenhang zwischen Polarisation und Absorption erläutert dann Hr. Lommel durch die Sätze: "Die Absorption nimmt mit der Dicke des

<sup>1)</sup> Ketteler u. Pulfrich, Wied. Ann. 15. p. 337. 1882.

Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 370. 1881. Ich hatte dort die Haupteinfallswinkel und Hauptazimuthe des Selens mittelst meiner Dispersionsformel berechnet.

<sup>3)</sup> Lommel, Wied. Ann. 18. p. 347. 1881.

Plättchens stetig ab. Wirkte die Absorption (man darf hier fragen: als Phasen ändernde oder als Amplituden verkleinernde Kraft?) zur Polarisirung des durchgehenden blauen Lichtes wesentlich mit, so müsste dessen Polarisation um so weniger vollständig werden, je dünner man das Plättchen macht. Nun findet man aber bei den dünnsten Plättchen schon bei sehr geringer Neigung gegen die einfallenden Strahlen diese Polarisation ebenso vollkommen wie bei dickeren." — Wenn kurz vorher auch die Oberflächenfarbe ihrer Intensität nach von der Dicke der Platte unabhängig erklärt und aus diesem Grunde ebenfalls in die Oberflächenschicht verwiesen wird, so passt dieser Beweis wohl auch auf Cyanin, Fuchsin, sowie auf Selen, Stahl, Gold und sämmtliche übrige Metalle.

Nach meiner Reflexionstheorie dagegen (und meine allgemeinen Formeln fallen für isotrope undurchsichtige Mittel mit den specielleren Cauchy's zusammen) lässt sich bei einfacher Brechung für wenig von Null verschiedene Einfallswinkel setzen:

$$\Re^2 = \frac{(a-1)^2 + b^2}{(a+1)^2 + b^2} \mathfrak{E}^2,$$

und dieser Ausdruck, den ich seiner Einfachheit wegen heranziehe, wird auch einigermassen auf senkrecht zur Axe geschliffene einaxige Platten passen. Es bedeutet darin R2 die Intensität des reflectirten, E2 die des einfallenden Lichtes, und a, b sind der Hauptrefractions- und Hauptextinctionscoëfficient für senkrechte Incidenz. Wenn nun bei zunehmender Schiefe der Strahlen extraordinärer und ordinärer Strahl sich trennen, und wenn dann ersterem ein rasch zunehmendes grosses b, letzterem dagegen ein kleineres b beigelegt wird, so dürfte auch hierdurch die fragliche Erscheinung ihre Erklärung finden, und zwar diejenige, die ihr im theoretischen Gesammtsystem zukommt. Auf die specielle Abhängigkeit der a, b von dem Winkel zwischen Wellennormale und Axe gehe ich hier nicht weiter ein; dass die von Hrn. Lommel dafür entwickelte Beziehung mit den directen neueren Messungen von Stokes, Abria und Kohlrausch (Glazebrook ist seitdem hinzugetreten) in offenem Widerspruch

aus-

und der elbst leine auch

ttel<sup>2</sup>)
sich
allen
meln
gendären.
rkeit
anürs

Einstänlächächst falls-

risa-

e gearaus kein ebene bro-Licht

Einschen mel e des

Hauptrsionszu stehen scheint, ist schon an einem anderen Orte<sup>1</sup>) angeführt.

ei

S

Hr. Lommel vertritt freilich gegenüber der Auffassung, dass die Absorptionscoëfficienten in die Intensitätsformeln der Spiegelung und Brechung eingehen, und dass jeder Uebergang des Lichtes in ein absorbirendes Mittel gleichzeitig mit einer Phasenänderung verbunden ist, einen so gänzlich verschiedenen Standpunkt, dass er bezüglich meines möglichst allgemein gehaltenen Aufsatzes: "Theorie der Interferenzerscheinungen, welche senkrecht zur Axe geschliffene dichroitische Krystallplatten im polarisirten Lichte zeigen"2), die wörtlich folgenden Aussprüche thut: "Die Erscheinungen. welche eine Platte von Magnesiumplatincyanür im blauen Lichte (hinter dem Absorptionsstreifen) darbietet, sind gar keine Interferenzerscheinungen, weil hier die extraordinären Strahlen, welche mit den ordinären interferiren könnten, im durchgehenden Lichte gänzlich fehlen. Die Interferenzringe hingegen, welche die Platte im rothen und gelben Lichte (vor dem Absorptionsstreifen) zeigt, unterscheiden sich in nichts von den Ringen des Kalkspaths und anderer normal doppelbrechender einaxiger Krystalle und bedürfen daher keiner neuen Erklärung." Müssen nicht derartige Ansichten in Rücksicht z. B. auf die hübschen Versuche Wernicke's. sowie auf die älteren Quincke's geradezu befremden?

Die Theorie des Ueberganges des Lichtes führt ferner in Verbindung mit den Bewegungsgleichungen der absorbirenden Mittel zu der Folgerung, dass selbst in isotropen Mitteln sowohl Refractions- wie Extinctionscoöfficient mit dem Einfallswinkel veränderlich sind. Diese Folgerung ist eine so stricte, dass, wie ich in einem besonderen Aufsatze<sup>3</sup>) gezeigt habe, die Fresnel'sche Totalreflexion ohne sie gar nicht in reeller Form ableitbar und als ideeller Grenzfall begreiflich ist. Wenn daher Hr. Lommel in

<sup>1)</sup> Ketteler, Berl. Monatsber. Nov. 1879. p. 902.

<sup>2)</sup> Ketteler, Wied. Ann. 11. p. 496. 1880.

Ketteler, Carl's Repert. 16. p. 261. — Beibl. 4. p. 879.

an-

ung,

meln ber-

mit

ver-

chst

enzroi-

die

gen,

uen

gar

iren

im.

inge

chte

in mal

her

iten

e's,

ner

rbi-

pen

mit

ist

ze³) sie

ler

in

879.

einem Aufsatze über theoretische Photometrie<sup>1</sup>), der seine Spitze gegen Hrn. Hagenbach kehrt, u. a. die Behauptung aufstellt, dass "das Lambert'sche Cosinusgesetz durch die von ihm gegebene Entwickelung seine auf allgemein anerkannte Principien gestützte theoretische Begründung gefunden", so möchte ich dagegen insofern Widerspruch erheben, als ich ein Resultat, bei dessen Ableitung die Veränderlichkeit des Extinctionscoöfficienten im Inneren emittirender undurchsichtiger Körper, ja selbst der ganze Brechungsvorgang beim Austritt des Lichtes ignorirt worden ist, nicht wohl als ein allgemeingültiges anerkennen kann.

Mit Vorstehendem soll übrigens die Möglichkeit zugegeben werden, dass gewisse Erscheinungen — und ich denke hier wesentlich an die positive und negative Reflexion der durchsichtigen Mittel<sup>2</sup>) und an die Fluorescenz und Phosphorescenz — in einem eigenthümlichen Verhalten gerade der oberflächlichen Molecularschichten ihre Erklärung finden.

Hr. Lommel<sup>3</sup>) insbesondere hat wiederholt den Versuch einer vollständigen eigenen Fluorescenztheorie gemacht. Wie mir scheint, hätte indess die Bezeichnung Fluorescenz gegen Phosphoréscenz vertauscht werden sollen, da ja doch der stationäre Zustand der fluorescirenden Schwingungsbewegung von dem veränderlichen Zustand der phosphorescirenden zu unterscheiden ist. Aber selbst abgesehen hiervon, wird man sich schwerlich durch eine Reihe von Sätzen befriedigt fühlen, die gerade den eigentlichen Kernpunkt der Theorie bilden. p. 263 heisst es z. B.: "Halten wir nun an dem Grundsatz fest, dass homogenes Licht nur durch einfache pendelartige Schwingungen hervorgebracht werde, so kann diese Schwingung mit veränderlicher Amplitude:

 $(1) Ne^{-kt}\sin(rt+\psi)$ 

kein homogenes Licht darstellen". Und p. 265: "Das von einem Körperatom, welches unter dem Einflusse eines Widerstandes schwingt, ausgestrahlte Licht ist demnach nicht

<sup>1)</sup> Lommel, Wied. Ann. 10. p. 453. 1880.

<sup>2)</sup> Man vgl. meine Andeutungen dazu Wied. Ann. 3. p. 300. 1878.

<sup>3)</sup> Lommel, Wied. Ann. 8. p. 251-283. 1878.

homogen, sondern wird durch das Prisma in ein continuirliches Spectrum ausgebreitet, welches sich von der der Hauptschwingungszahl r entsprechenden Stelle aus nach beiden Seiten hin um so weiter ausdehnt, je grösser der Widerstandscoëfficient k ist."

das

ma

und

ins

Wi

licl

fül

net

An

Sti

ang

Vie

sar

de

2

nie

F

em

ble

ne

leg

de

VO

di F

de

al

26

d

Beziehen wir vorstehendes Schwingungsgesetz der obigen Bemerkung zufolge zunächst auf die Oberflächentheilchen eines phosphorescirenden und den verwandten Ausdruck:

(2) 
$$N' e^{-kz} \sin(r'z + \psi')$$

auf die Theilchen eines fluorescirenden Körpers. Sofern nun offenbar auch die Strahlen einer beliebigen Lichtquelle mit einziger Periode, aber mit veränderlicher, etwa abnehmender Emission (Amplitude) gleichfalls dem ersteren Gesetz entsprechen können, jedenfalls aber die bei homogener Beleuchtung von irgend einer absorbirenden Substanz mit oder ohne Oberflächenfarbe (z. B. schwarzes Glas, Cyanin oder Metall) entweder regelmässig oder diffus reflectirten Strahlen dem zweiten Gesetz entsprechen, so würde sich sonach das wunderliche Resultat ergeben, dass auch in diesen letztgenannten beiden Fällen das Spectroskop ein mehr oder minder ausgedehntes Spectrum zeigen sollte. Indem ich mir vorbehalte, bei einem späteren Anlass auf den erstskizzirten Fall ausführlich zurückzukommen, bezüglich des zweiten aber auf v. Ettingshausen's, Beer's oder meine Behandlung der Metallreflexion verweise, möchte ich für heute nur darauf aufmerksam machen, dass doch wohl der Fourier'schen Reihe in der Optik nie eine andere als eine formelle Bedeutung beizulegen ist. Formell im Gegensatz zu ihrer materiellen Bedeutung in der Akustik, welche ihr dort infolge der Organisation der Schnecke unseres Ohres, wenn auch mit analogen Beschränkungen, thatsächlich zukommt.1)

<sup>1)</sup> Unsere akustischen Darstellungen leiden meines Erachtens an dem doppelten Mangel, dass sie physikalisch die Dämpfung der Schallschwingungen ausschliesslich auf Reibung zurückführen, während doch die Wechselwirkung zwischen Schallquelle und Schallleiter eine zweifache ist, und dass sie sich sowohl physikalisch als physiologisch um den Unterschied von Knall und Ton, oder, was innig damit zusammenhängt, um

Dabei soll selbstverständlich nicht geleugnet werden, dass, je complicirter die Schwingungsform irgend welcher materieller Theilchen ist, um so leichter secundäre Störungen und Unregelmässigkeiten eintreten können. Es wird dieses insbesondere von den oberflächlichen Theilchen gelten, deren Wirkungssphäre ja nur zur Hälfte von den umgebenden ähnlichen Theilchen, zur Hälfte aber vom reinen Aether ausgefüllt wird. Dass dann infolge dessen an der Oberfläche neue Kräfte und Widerstände besondere Emissionen und

Anfang und Ende der Schallempfindung wenig bekümmern. Es gibt das zu mannigfachen Irrthümern und Missverständnissen Anlass. Denn dass:

1) eine z. B. mit Luft verdrängenden Ansatzflächen versehene Stimmgabel ihren raschen Verlust an lebendiger Kraft, wie gewöhnlich angenommen wird, einzig durch Reibung erleiden soll, und dass:

2) die Empfindung der Reinheit und Identität z. B. eines Vocal- oder Violinklanges, wenn er nach längerem gleichmässigen Anhalten im langsamen Decrescendo zum Abklingen gebracht wird, sofort bei Abnahme der Amplituden eine getrübte werden soll,

scheint mir gänzlich unwahrscheinlich.

uir-

upt-

iden

der-

igen

chen

:

nun

mit

nder

ent-

uch-

hne

tall)

dem

der-

aten

aus-

alte.

aus-

auf

der

cauf

hen

Be-

rer

in-

enn

at.1)

dem

win-

die

ist,

iter-

um

Und doch steht die letzteres fordernde Lommel'sche Auffassung gar nicht in Widerspruch mit der üblichen akustischen Inanspruchnahme der Fourier'schen Reihe, wenngleich Hr. Helmholtz die in seinen Tonempfindungen (p. 54, 1. Aufl.) formulirte Ohm'sche Regel weiterhin (p. 56) blos auf regelmässig periodische Schwingungsformen anwendet, resp. einschränkt. Sofern aber ohne Zweifel den einzelnen Corti'schen Fasern neben der Empfindung der Periode auch die der Schwingungsweite zuzulegen ist, so erscheint sonach der homogene Ton an seinem Ursprung der Schallquelle, und an seinem Endpunkte, dem Gehörgang, durch einen Schwingungsausdruck von der im Texte stehenden Form 1 charakterisirt, vorausgesetzt dabei, dass der Extinctionscoöfficient der Quelle nicht gegen die Länge der fortgepflanzten Welle allzu gross ist (Knall?). Ueber die Form und Attribute dieser Wellen werde hier vorläufig nur bemerkt, dass sie selbstverständlich die Differentialgleichungen der Quelle und des schallleitenden Mittels gleichzeitig zu befriedigen haben.

Wenn endlich das Ohr einen Klang in allen seinen Phasen als identisch anerkennt, so wird demselben nach wie vor die Fourier'sche Reihe entsprechen, mit der Maassgabe jedoch, dass die Exponentialfunction e<sup>-kt</sup> als allen einzelnen Partialtönen gemeinsam, den Summen- oder Integralzeichen vorgesetzt werden kann. Ich nehme in keiner Weise Anstand, auch für die hier besprochene allgemeinere Form der Partialschwingungen die Helmholtz'sche Bezeichnung der "pendelartig einfachen" als noch

zutreffend beizubehalten.

tre

re

de

ar

ge

pe

zi D

SI

d

A

t

Absorptionen verursachen, wird gar nicht zu bezweifeln sein. Indess von der blossen Formulirung einer solchen Möglichkeit bis zur Fassung präciser Gesetze ist ein weiter Schritt, und diesen zu erleichtern, dürfte das bis jetzt angesammelte Beobachtungsmaterial keineswegs genügen.

Auch nach einigen anderen Richtungen bin ich genöthigt, meinen Standpunkt zu wahren. Auffallenderweise nämlich hat sich die Neumann'sche Reflexionstheorie in jüngster Zeit, nachdem einmal von hochangesehener Seite der Anstoss dazu gegeben schien, wieder einige neue Freunde erworben. Die inneren Gründe, die Hrn. Glazebrook 1) dazu bestimmt haben, dem Neumann'schen Standpunkte vor dem Fresnel'schen oder gar der neueren, auf dem Zusammenschwingen der Aether- und Körpertheilchen beruhenden und die Absorptionsvorgänge berücksichtigenden Anschauung den Vorzug zu geben, lassen sich leider aus dem kurzen Auszuge nicht ersehen. Dagegen gelangt Hr. Mathieu2) zu seiner gegenwärtigen Auffassung durch eine umfassende Kritik der optischen Arbeiten Cauchy's. Das ist einigermassen begreiflich, knüpfen sich doch auch nach meiner Meinung an den Namen Cauchy's verhängnissvolle Fehler, welche den fast fünfzigjährigen Stillstand der theoretischen Optik wesentlich mit verschuldet haben. Ich rechne dahin vor allen, dass er complexe und imaginäre Strahlenattribute als gleichberechtigt mit reellen zu behandeln lehrte und dadurch im Gegensatz zur Nüchternheit der ursprünglichen Fresnel'schen Regel, Schritt für Schritt sin @ durch  $\sqrt{-1}\cos\varphi$  zu ersetzen, phantasievollen Einfällen Vorschub leistete. Den Höhepunkt dieser Art von Entwickelung bildet bekanntlich die Cauchy'sche Begründung der sogenannten elliptischen Polarisation der durchsichtigen Mittel; sie bildet insofern auch einen Wendepunkt, als man über ihr die Fortbildung der Intensitätsformeln der aniso-

Glazebrook, Proc. Cambridge Phil. Soc. 3. p. 329—339. 1880.
 Beibl. 5. p. 359. 1881. Die Originalabhandlung ist mir nicht zugänglich.

<sup>2)</sup> Mathieu, J. Math. (3) 7. p. 201—214. 1881. — Beibl. 5. p. 864. 1881.

tropen Mittel im Sinne Fresnel's, die diesem selbst nicht recht gelungen war, ja selbst die verwandten Erscheinungen der Metallreflexion fortan fast zu übersehen schien.

ein.

ichritt,

elte

ge-

eise

in

Seite

ınde

ok¹) nkte

Zu-

hen-An-

dem

Ma-

um-

s ist

nach

volle

theochne

hlen-

ndeln

r ur-

sin q ällen

Ent-

dung

tigen

man niso-

1880. nt zup. 864.

Auch Hr. Mathieu knüpft seine eigene Untersuchung 1) an letztgenannten Gegenstand an, obwohl derselbe besten Falles doch nur secundäre Bedeutung hat, ja bei der offen gelassenen Frage, ob etwa auch die Schwingungen der Körpertheilchen der Grenzschicht in Mitberücksichtigung zu ziehen seien<sup>3</sup>), auf vielfache Ursachen zurückzuführen ist. Der Hr. Verfasser vertritt nicht blos unter Ausserachtlassung der ganzen neuesten Entwickelung die Formeln Neumann's, sondern möchte dieselben auch gern nach Analogie des berühmten Cauchy'schen Zusatzgliedes erweitern. Die Art, wie dieses geschehen soll, ist nach seinen eigenen Worten folgende: "Die Neumann'sche Theorie kann beibehalten werden, wenn man sie einer kleinen Modification unterwirft, die gleichsam als durch eine »Störung« verursacht angesehen werden kann. Sie rührt von einem geringen Verlust der lebendigen Kraft auf der reflectirenden Ebene her, welche verhindert, dass der zurückgeworfene und gebrochene Strahl das ganze Licht des einfallenden erhalten." Ob Hr. Mathieu auch mit diesem Gedanken Anklang finden wird, weiss ich nicht, mag aber kaum zu bezweifeln sein. Ich freilich, der ich nachgewiesen3) zu haben glaube, dass selbst für den Uebergang des Lichtes in das undurchsichtigste isotrope oder anisotrope Mittel bei und infolge der Spaltung der einfallenden Welle in eine reflectirte und durchgehende nicht die mindeste lebendige Kraft verloren geht, muss leider diese Conception von vornherein zurückweisen.

Bonn, Januar 1882.

Matthieu, Résal J. Math. (3) 7. p. 219. 1881. — Beibl. 5.
 p. 864. 1881.

<sup>2)</sup> Vgl. hierüber Ketteler, Wied. Ann. 3. p. 300. 1878.

<sup>3)</sup> Ketteler, Berl. Monatsber. Nov. 1879. p. 917.

### VIII. Ueber die Verdichtung der Gase an Oberflächen; von H. Kayser.

zu

we de

sie

pe

tis

WE

ist

rö

in

kö

H

C

ra

m

W

w

ol

g

e

E

W

h

e

h

E

Als Resultat meiner letzten Untersuchung über Verdichtung von Gasen an Glasflächen 1) hatte sich ergeben, dass die räumliche Ausdehnung der Schichten von anormaler Dichte so gross ist, dass man Bestimmungen der absoluten Zahlen an Pulvern oder Glasfäden nicht ausführen kann, weil sich hier die Schichten nicht völlig ausbilden können. Der einzige Weg, um zu absoluten Zahlen zu kommen, wäre daher der, dass man viele Platten aus Birminghamer Glas in bekannten Entfernungen - etwa durch zwischengelegte Glasfäden - vereinigt, diese Entfernungen variirt und untersucht, bei welcher Entfernung die verdichteten Gasmengen unabhängig von der Entfernung werden. Obgleich eine solche Untersuchung sicher zahlreiche interessante Ergebnissse zu Tage fördern würde, bietet sie doch so ungemeine experimentelle Schwierigkeiten dar, dass ich auf ihre Ausführung verzichtet habe; dagegen habe ich versucht, in einer anderen Richtung unsere Kenntniss dieser Vorgänge zu erweitern, indem ich Oberflächen aus verschiedenem Material in Betracht zog.

Der Apparat, mit dem ich die vorigen Versuche ausführte, war in der Absicht gebaut, absolute Zahlen zu liefern; da infolge dessen der Verdichtung volle Zeit gelassen werden musste, sich auszubilden, so musste der Apparat wochenlang dicht halten; da dies mit Glashähnen nicht zu erreichen ist, so benutzte ich Ventilröhren zum Abschluss des Adsorptionsgefässes. Wie ich aber schon a. a. O. angab, bringen dieselben den Fehler mit sich, dass ein gar nicht unbeträchtlicher Theil des Gases sich nicht auf der Versuchstemperatur befindet, sogar nicht einmal auf einer sicher angebbaren Temperatur. Da ich diesmal keine absoluten Zahlen erstrebte, konnte ich mich damit begnügen, der Verdichtung ½ bis 1 Stunde Zeit zu lassen, wobei die Adsorption sicher schon fast vollständig beendigt ist. Ich konnte daher auch wieder Hähne benutzen und zu der

<sup>1)</sup> H. Kayser, Wied. Ann. 14. p. 450. 1881.

zuerst¹) benutzten Form des Apparates zurückkehren; einige wenige Veränderungen führten einmal eine genauere Messung des eingelassenen Gasvolumens herbei, andererseits bewirkten sie, dass das Gas sich vollständiger auf der Versuchstemperatur befand.

Der Apparat nahm nun folgende, in Fig. 1 schematisch gezeichnete Form an: A ist eine grosse Glaskugel,

tisch gezeichnete Form an: A ist welche als Gasometer dient; unten ist eine nach oben gebogene Glasröhre O angeblasen, um Quecksilber in das Gasometer nachgiessen zu können. Oben sind zwei Röhren mit Hähnen C und D angeschmolzen; C führt zum Gasentwickelungsapparat, D zum Adsorptiometer. Der messende Theil desselben besteht im wesentlichen aus einer Glaskugel E, welche 20—30 ccm fasst und nach oben durch die Hähne D und F abgeschlossen werden kann. Unten ist ein Stückchen Capillarrohr mit Marke H angeblasen, an welches sich ein

er-

er-

en,

or-

ab-

ren

den

zu

ng-

rch

gen

ch-

len.

es-

och

ich

rer-

ser

er-

u8-

zu

ge-

rat

Z11

uss

an-

gar

der

ner

ab-

gen,

die

Ich

der

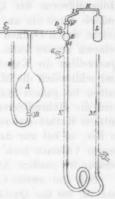


Fig. 1.

weiteres Rohr N von etwa 900 mm Länge schliesst. Dies hat oben einen seitlichen Hahn G und ist unten durch einen Schlauch mit dem beweglichen Rohr M verbunden. Oberhalb der Kugel E befindet sich, von derselben durch den Hahn F abschliessbar, ein aufwärts gebogenes Röhrchen mit Marke I, an welches durch die Capillare K das Adsorptionsgefäss L gefügt ist. Der Hahn G war mit der Töpler'schen Luftpumpe in Verbindung.

Es wurde zunächst B und C geschlossen, D, F und G waren offen, und der ganze Apparat wurde ausgepumpt; dabei steigt in N das Quecksilber bis dicht unter den Hahn G; das Gefäss L wird gleichzeitig erhitzt, um das Gas von den Wänden zu lösen. Dann wird D, F und G geschlossen, M gehoben, sodass das Quecksilber in N bis zur Marke H steigt. Nun wird A mit dem betreffenden Gas gefüllt durch

<sup>1)</sup> H. Kayser, Wied. Ann. 12. p. 526. 1881.

Ph

ve

Sc

E

ha

WE

dä

VO

gi

hi

ab

m

st

ac

W

da

ei

D

di

de

ZV

g

al

b

S

re

V

A

n

den Hahn C, der nachher wieder geschlossen wird. Oeffnet man dann den Hahn D, so füllt sich E mit Gas. Man schliesst darauf D wieder und regulirt die Stellung von M. bis das Quecksilber die Marke H berührt. Dann hat man eine genau bestimmte Gasmasse - gegeben durch den mittelst Quecksilberwägung bekannten Raum zwischen den Hähnen D, F und der Marke H, durch Barometerstand und Höhendifferenz der Quecksilberkuppen in M und bei H, endlich durch ein an E anliegendes Normalthermometer -, welche durch Oeffnen von F in das Adsorptionsgefäss eingelassen werden kann. Durch Heben von M lässt man das Quecksilber die Kugel E füllen, durch den Hahn F treten und schliesslich die Marke J erreichen. Nachdem in einer halben bis ganzen Stunde die Adsorption nahezu vollendet. wird die Höhendifferenz des Quecksilbers bei J und in M mittelst Kathetometers abgelesen. L befindet sich dauernd in Eis; es hat nur das in der Capillare K befindliche Gas, dessen Volumen noch nicht 0,1 ccm betrug, nicht die Temperatur 0°, sondern Zimmertemperatur.

Soll eine zweite Gasmasse eingelassen werden, so senkt man M, bis das Quecksilber gerade noch in der Bohrung des Hahnes F steht; derselbe wird dann geschlossen, durch weiteres Senken von M in E ein Vacuum hergestellt, durch

Oeffnen von D neues Gas angesaugt, u. s. w.

Ich habe diesmal die Verdichtung der Gase so untersucht, dass ich nicht wie früher die verdichteten Volumina berechnete, sondern direct den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen aufsuchte, wenn die Gase mit verschiedenen Oberflächen in Berührung sind. Die Curve, welche diesen Zusammenhang darstellt, und welche nach dem Mariotte'schen Gesetz eine gerade Linie sein sollte, ergibt sich als eine krumme Linie, welche je nach dem benutzten Gase und je nach der Oberfläche eine andere ist.

In Betreff der Ausführung der Versuche bemerke ich, dass eine besondere Sorgfalt auf völlige Trockenheit der Gase und auf Freiheit von Luft verwandt worden ist. Ich habe mit CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> experimentirt. CO<sub>2</sub> wurde aus Marmor und Salzsäure gewonnen, mittelst Schwefelsäure und

ffnet

Man M,

man den

den

und

*H*,

ein-

das

eten

iner

idet,

n Mernd

Gas.

'em-

enkt

rung urch

urch

nter-

nina

chen

chie-

elche

Ma-

rgibt

zten

ich,

der

Ich

aus

und

Phosphorsäureanhydrid getrocknet. SO<sub>2</sub> wurde durch Kälte verflüssigt, beim Einlassen ging sie noch einmal durch Schwefelsäure. NH<sub>3</sub> wurde aus Ammoniakflüssigkeit durch Erwärmen ausgetrieben; es passirte zuerst eine kalt gehaltene Waschflasche mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit, welche einen grossen Theil der mitgenommenen Wasserdämpfe zurückhielt, dann  $2^1/_2$  m lange Röhren mit Aetzkalk, von welchen sich die letzten  $1^1/_2$  m in Kältemischung von  $-15^0$  befanden. Um das Gasometer A mit NH<sub>3</sub> zu füllen, ging ein Strom des Gases so lange durch C hinein, durch B hinaus, bis das austretende Gas ganz vollständig von Wasser absorbirt wurde.

Das Volumen des eingelassenen Gases wurde bis auf mindestens 0,01 ccm richtig bestimmt. In den Druckbestimmungen mögen durch Capillaritätseinflüsse die Beobachtungsfehler 1 mm betragen; bei Drucken über 1100 mm werden sie sogar noch grösser sein, da mein Kathetometer dann nicht reichte, und ich mit demselben nur bis zu einer Marke, darüber mit einem angelegten Maassstab mass. Das in E eingelassene Gas hatte stets nahezu Atmosphärendruck, indem durch Nachfüllen von Quecksilber in das Rohr Oder Druck im Gasometer auf dieser Höhe erhalten wurde. Die Temperatur desselben war die Zimmertemperatur, welche zwischen 14° und 22° schwankte. In den weiter unten gegebenen Tabellen ist das Volumen des eingelassenen Gases auf 760 mm und 0° ungerechnet; als Ausdehnungscoëfficienten bei 760 mm sind angenommen:

für CO<sub>2</sub>:0,00371, für SO<sub>2</sub>:0,003903, für NH<sub>3</sub>:0,003776.

Ich habe nur Versuche gemacht, bei welchen das Adsorptionsgefäss sich in Eis befand. Es liegen vier Versuchsreihen vor, nämlich mit leerem Gefäss, mit einem Gefäss voll groben Glaspulvers, einem Gefäss mit Messingdrehspänen, endlich mit einem Gefäss mit Drehspänen von Schmiedeeisen. Die Oberflächen der frisch abgedrehten Metallspäne waren ganz rein und oxydfrei und zeigten nach Vollendung der Versuche dasselbe Ansehen, sodass eine etwa eingetretene chemische Wirkung der Gase auf dieselben nicht sichtbar war.

Um die Gase vor jeder Versuchsreihe von den Oberflächen möglichst vollständig zu entfernen, befand sich das Adsorptionsgefäss 24 Stunden in einem Luftbade von 200 bis 300°, während gleichzeitig die Luftpumpe wirkte. Der neben den Metallen oder dem Pulver freie Raum im Gefäss bis zur Marke I - dessen Kenntniss nöthig war, um die Resultate der verschiedenen Gefässe mit einander vergleichen zu können -, wurde am Schluss der Versuchsreihen bestimmt, indem das Gefäss luftleer gepumpt, und dann zwischen F und I abgeschmolzen wurde. Nachdem es gewogen, wurde die Spitze unter ausgekochtem destillirtem Wasser abgebrochen und das Gefäss so, bis zur Marke I mit Wasser gefüllt, abermals gewogen; die Differenz der Gewichte ergab den freien Raum in Wasser ausgedrückt. Dabei ist allerdings angenommen, dass das Wasser nicht ebenso wie die Gase an der Oberfläche der Pulver verdichtet wird. Obgleich mir das unzweifelhaft erscheint, so ist es doch nie sicher nachgewiesen1), und jedenfalls kann der Einfluss dieses Umstandes, welcher auch wohl sehr klein sein wird, nicht in Rechnung gezogen werden.

Ich habe im allgemeinen für jede Combination von Gas und Oberfläche zwei Versuchsreihen gemacht, die meist über Erwarten gut mit einander überein stimmten. Ich gehe nun dazu über, das gesammte Beobachtungsmaterial in Tabellen zu geben. Die erste Spalte enthält jedesmal das bis dahin eingelassene Gasvolumen, umgerechnet auf 0° und 760 mm; diese Umrechnung fand stets unter der Annahme statt, dass das Mariotte'sche Gesetz streng gültig ist; da die Gase sich immer nahezu bei dem Normaldruck befanden, so können dadurch nur verschwindende Fehler gemacht sein. Die zweite Spalte enthält den durch das eingelassene Gas hervorgebrachten Druck in mm Hg. Um die Resultate der verschiedenen Gefässe vergleichen zu können, gibt die dritte Spalte die Gasmenge in Cubikcentimetern, welche denselben Druck hervorgebracht hätte, wenn der freie Raum im Gefässe 100 ccm betragen hätte, d. h. es sind die Zahlen der ersten Spalte dividirt durch den freien Raum und multiplicirt mit 100.

<sup>1)</sup> Vgl. A. Schleiermacher, Wied. Ann. 8. p. 52. 1879.

82,77

102,92

## Leerer Ballon I. Freier Raum 151,00 ccm.

A) Kohlensture.							
Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 cem		
29,90	149,2	19,80	30,04	156,1	19,89		
59,80	304,1	39,60	59,09	297,9	39,13		
89,76	454,1	59,44	87,16	442,4	57,72		
150,73	755,1	99,82	114,84	580,4	76,05		
180,62	904,3	119,62	144,15	727,3	95,46		
210,70	1053,2	139,53	174,10	877,4	115,30		
240,65	1202,5	159,36	204,19	1026,3	135,22		
270,75	1350,3	179,30					
300,82	1499,2	199,22					
330,82	1644,6	219,09					
B) 8	Schweflige	Säure.		) Ammoni	ak.		

#### B) Schweflige Säure.

ber-1 das 200 Der efäss die chen bechen rurde abge-

asser rgab

aller-

e die Ob-

nie

ieses

nicht

Gas

über nun ellen lahin mm; dass Gase nnen weite orgeverpalte ruck ccm palte 0.

O) Millionian.					
Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm			
31,55	159,0	20,89			
63,22	318,7	41,87			
94,14	477,3	62,34			
124,99	632,5	82,77			

783,8

Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	
32,69	169,2	21,65	
64,69	331,7	42,84	
96,97	494,5	64,22	
130,97	663,1	86,73	
163,93	826,7	108,56	
195,90	981,8	129,73	
226,92	1130,2	150,28	
256,99	1169,0	170,19	
286,14	1170,1	189,49	

### Legrar Ballon II Froier Raum 970 89 co

155,41

Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 cen
25,72	78,6	9,49	30,97	88,4	11,43	25,34	70,4	9,35
52,26	148,1	19,29	61,36	175,0	22,65	50,66	142,5	18,70
79,97	226,1	29,52	91,74	259,7	33,87	75,63	215,1	27,92
108,21	305,6	39,95	121,36	344,1	44,80			1 000
136,41	386,1	50,36	150,75	427,1	55,65	23,93	69,5	8,83
164,36	461,7	60,67	179,94	508,5	66,42	47,39	134,9	17,49
192,50	540,0	71,06	209,33	590,4	77,27	70,49	200,2	26,02
220,53	618,4		238,41	672,0	88,01	93,04	263,0	34,35
248,79	696,8	91,84	267,02	751,1	98,57	115,19	326,6	42,52
276,15	772,8		295,67	830,3	109,15			
304,13	850,3	112,27	324,27	908,1	119,71			
331,17	925,1	122,25	352,66	985,2	130,19	la para la		
358,28	999,0		381,37	1062,8	140,78	1 1 1 1 1		
386,37	1078,0	-142,63	409,89	1138,6	151,31	0.12		
414,20	1153,2		438,56	1166,5	161,90	0.616		
441,48			466,57	1167,9	172,24	7,743		
467,65	1300,5		493,96	1168,0	182,35			
496,55	1382,3							
532,07	1477,1	196,41						

### C) Ammoniak.

Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 cem	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 cem	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm
20,89	60,2	7,71	188,69	528,3	69.66	354.68	986,5	130,93
41,88	114,1	15,46	209,51	585,8	77,34	375,60		138,65
62,73	176,9	23,16	230,52	643,8	85,10	396,50	1098,5	146,37
83,74	236,5	€0,91	251,38	702,5	92,80	417.32	1153,7	154.05
104,90	297,3	38,72	272,32	760,6	100,53	437,94	1205,0	161,67
126,01	354,8	46,52	293,13	817,8	108,21	458,66	1266,4	169,32
146,98	413,0	54,26	313,80	874,2	115,84	480,16	1324,0	177,25
167,88	471,0	61,98	334,36	930,2	123,43			1000

# Ballon mit Glaspulver. Freier Raum 92,76 ccm.

A)	Kohlen	säure.	B) Se	hweflige	Sä
Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vo 100
20,15	163,5	21,72	21,10	153,7	2
39,94	324,9	43,06	41,85	319,7	4
59,00	479,4	63,61	62,12	480,9	6
74,52	606,2	80,34	82,08	638,5	8
93,24	757,6	100,52	101,59	787,4	10
113,13	917,8	121,95	121,25	935,8	13
133,65	1083,8	144,08	132,60	1015,7	14
153,76	1245,0	165,76	143,61	1089,8	15
173,44	1403,0	186,97	152,17	1129,4	16
Colonio		MATERIAL	162.03	1150.8	17

B) Se	hweflige	Säure.			
Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 cem	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 cem
21,10	153,7	22,74	22,20	161,2	23,93
41,85	319,7	45,12	66,57	517,4	71,77
62,12	480,9	66,97	88,85	692,2	95,78
82,08	638,5	89,49	110,61	859,7	119,24
101,59	787,4	109,52	131,87	1015,1	142,16
121,25	935,8	130,41	152,66	1132,6	164,57
132,60	1015,7	142,95	171,01	1160,3	184,36
143,61	1089,8	154,82	190,96	1165,5	205,86
152,17	1129,4	164,04	210,50	1166,7	226,93
162,03	1150,3	174,68	229,59	1166,8	247,51
172,49	1154,6	185,95	more 00.1	11.307 TK	
189,25	1165,0	197,55			
206,46	1168,3	222,57	174.3		

# C) Ammoniak.

Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm
25,46	195,3	27,45	27,02	207,8	29,13
52,13	409,9	56,20	54,96	430,4	59,25
79,28	627,0	85,47	82,62	658,1	89,07
106,82	845,5	115,16	110,44	879.8	119,06
133,66	1057,7	144,09	138,37	1099,3	149,17
160,65	1269,1	173,19	165,43	1310,2	178.34
		1000	192,03	1517.6	207,02
			217.31	1707.2	234.27

### Ballon mit Messingspänen. Freier Raum 192,67 ccm.

A) Kohlensäure. B) Schweflige Säure.

Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro
20,75	82,7	10,77	22,39	89,7	11,62	28,40	113,2	14,74
41,68	164,8	21,63	44,43	177,3	23,06	56,44	225,2	29,29
62,69	247,6	32,54	66,07	262,6	34,29	83,90	334,0	43,55
83,57	329,4	43,37	87,31	345,5	45,32	113,01	439,7	58,65
104,35	410,8	54,16	108,52	427,1	56,32	139,65	543,3	72,48
125,25	492,9	65,01	129,88	510,3	67,41	165,77	644,7	86,04
146,14	574,3	75,85	151,24	593,1	78,50	191,43	743,3	99,36
166,56	654,2	86,45	172,73	675,3	89,67	216,60	839,9	112,42
187,33	734,2	97,23	193,78	754,9	100,58	241,38	933,7	125,28
208,40	816,4	108,16	215,17	836,3	111,68	265,70	1023,3	137,90
230,05	900,2	119,40	236,13	914,5	122,56	289,59	1109,2	150,30
251,19	982,1	180,37	257,36	993,0	133,58	313,06	1168,8	162,49
272,73	1065,6	141,55	278,15	1069,0	144,37	10,000		10.10
293,50	1146,3	152,33	299,03	1138,9	155,20	and the last		
313,89	1223,9	162,92	320,20	1167,1	166,19			
334,47	1304,8	173,60	341,59	1170,1	177,29			
	1.55		363,24	1170,6	188,58			

### C) Ammoniak.

Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 cem
21,04	75,7	10,92	20,68	78,3	10,73
42,56	159,8	22,09	43,06	166,0	22,35
63,65	242,1	33,04	64,75	249,3	33,61
85,88	327,1	44,57	86,56	883,7	44,93
107,07	410,0	55,57	108,09	417,5	56,10
128,90	494,0	66,90	129,81	501,2	67,37
151,08	579,2	78,41	151,93	586,3	78,86
173,50	666,5	90,05	173,31	667,9	89,95
195,42	750,4	101,43	194,37	747,4	100,88
217,43	825,4	112,85	1		,
238,92	917,2	124,00			
260,40	998,5	135,15			
281,43	1078,3	146,07			
302,61	1161,3	157,06			
323,78	1240,4	168,05			
344,40	1316,5	178,75	1 1		

ol. pro 00 cem 130,93 138,65 146,37 154,05 161,67

169,32 177,25

ol. pro

m.

00 cem 23,93 71,77 95,78 119,24 142,16

164,57 184,36 205,86 226,93 247,51

pro eem

Ballon mit Eisenspänen. Freier Raum 250,54 ccm.

Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm	Eing. Vol.	Druck	Vol. pro
20,99	64,3	8,37	47,75	144,3	19,06
43,35	132,6	17,30	71,22	216,5	28,43
65,23	198,6	26,03	116,97	354,9	46,69
86,65	264,3	34,57	161,07	486,8	64,29
110,60	337,1	44,13	183,70	553,9	73,32
134,04	407,3	53,48	227,66	683,6	90,87
156,91	475,7	62,60	270,65	809,1	108,03
179,22	542,6	71,50	313,67	933,0	125,20
201,07	608,3	80,22	335,03	992,7	133,72
222,38	672,3	88,72	357,12	1054,4	142,54
243,26	735,2	97,06	378,74	1109,3	151,17
265,10	804,8	105,77	399,88	1149,1	159,61
286,41	868,6	114,27	420,64	1165,1	167,89
307,19	930,4	122,56	462,73	1171,1	184,68
329,75	997,7	131,56	13,11		
352,99	1067,7	140,83	10.22		
376,92	1139,3	150,38			
401,04	1210,4	160,01	75,647		
124,41	1273,9	169,33	No.		

Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 ccm
52,05	157,8	20,77
129,95	396,4	51,87
206,46	625,9	82,41
278,97	837,6	111,35
348,60	1036,6	139,14
371,09	1095,9	148,12
393,16	1142,4	156,92
433,10	1168,8	172,83
C)	Ammo	niak.
Eing.	Druck	Vol. pr

zei

nu die sta

> ne in 10 u. si

> > E

Tim.		37-1		
Eing. Vol.	Druck	Vol. pro 100 cem		
66,42	192,9	26,51		
132,18	388,3	52,76		
198,63	585,4	79,28		
288,40	863,1	115,11		
356,21	1060,0	142,18		
425,18	1261,6	169,70		
65,24	188,4	26,04		

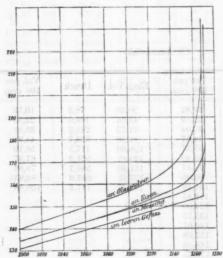


Fig. 2.

Ich habe die in den dritten Spalten gegebenen Zahlen zur Construction von Curven benutzt, indem ich die Drucke als Abscissen, die zugehörigen Volumina als Ordinaten nahm. Damit die Unterschiede der verschiedenen Curven deutlich hervortreten, müssen indessen diese Curven in sehr grossem Maassstabe gem.

ol. pro

0 ccm

20,77

51,87 82,41

11,35

39,14 48,12

56,92

72,83

ol. pro 0 cem 26,51 52,76 79,28 15,11 42.18 69,70 26,04 ie in Spal-Zahrucn beh die scis-

als
ahm.
aterverrven
rtreinCurgrose ge-

zeichnet werden, sodass ich sie hier nicht wiedergeben kann; nur für SO<sub>2</sub> in derNähe des Verflüssigungspunktes werden die Unterschiede soerheblich, dass sie auch in kleinem Maassstab sichtbar sind, und ich habe daher diesen Theil der Curven auf Figur 2 abgebildet.

Um über die verschiedenen Verhältnisse auch bei den anderen Gasen ohne Curven ein Bild zu geben, habe ich aus meinen Curven Tabellen abgeleitet, welche angeben, welcher Druck in allen Fällen erzeugt wird dadurch, dass in den Raum von 100 ccm von dem betreffenden Gase 20 ccm, 40 ccm, 60 ccm u. s. w. eingelassen werden. Auf diese Weise dargestellt sind die Unterschiede sehr merklich. Diese Tabellen sind:

Kohlensäure.					Schweflige Säure.					
Eing. Vol.	all me	Druck i	n mm	10 17 1		C AND	Druck i	in mm	ID32	
	leeres Gefäss	Glas- pulver	Mes- singsp.	Eisen- späne	Eing. Vol.	leeres Gefäss	Glas- pulver	Mes- singsp.	Eisen- späne	
20	152,0	-	153,0	153,5	20	154,5	u- I	153,0	153,5	
40	310,0	302,5	304,5	306,5	40	310,0	276,0	304,5	306,5	
60	460,0	452,8	455,5	457,0	60	462,0	427,0	455,5	457,0	
80	607,0	603,5	605,6	607,0	80	612,0	578,0	604,0	607,5	
100	758,5	753,4	756,0	757,5	100	761,0	722,0	749,2	750,5	
120	908,0	903,4	904,0	910,5	120	911,0	863,0	896,0	894,5	
140	1056,0	1054,5	1054.5	1059,0	140	1057,0	999,0	1039,0	1036,0	
160	1207,0	1204,0	1204,0	1208,0	145	1093,5	1016,0	1075,0	1072,0	
180	1356,0	1352,0	1352,0	-	150	1130,0	1062,0	1108,0	1105,0	
200	_	1501,0	-		155	1166,5	1091,0	1138,0	1135,0	
					160	1168,0	1116,0	1164,0	1151,7	
					165	1168,0	1134,0	1168,0	1162,0	
					220	1168,0	1167,0	1168,0	1168,0	

		Ammoniak		agan (i.e.		
73: 37.3	I-dall'-m	Druck	in mm	to effected		
Eing. Vol.	leer. Gef.	Glaspuly.	Messingsp.	Eisensp.		
20	152,0	mice	146,5	146,5		
40	310,0	288,0	295,0	295,0		
60	460,0	436,8	444,0	444,0		
80	607,0	587,0	590,5	592,0		
100	757,0	735,6	740,0	746,6		
120	906,0	883,4	888,5	899,0		
140	1052,0	1029,5	1032,5	1044,5		
160	1199,0	1177,6	1181,0	1189,6		
180	1345,0	1323,0	-	-		
200	DOTT-15	1488 4				

Diese Tabellen, welche also das Verhalten des gleichen Gases an den verschiedenen Oberflächen zusammenstellen, zeigen, dass der Druck stets am grössten im leeren Gefäss ist, hier also die Adsorption am kleinsten, und dass im allgemeinen die Reihe zunehmender Adsorption sich so ordnet: leeres Gefäss, Eisen, Messing, Glaspulver, Indessen treten doch mehrere kleine Unterschiede auf. Erstlich zeigt sich, dass für SO, die Adsorption an Eisen bei kleineren Drucken zwar geringer ist, als an Messing, dass sich aber für grössere Drucke, etwa von 800 mm an, das Verhältniss umkehrt. Für NH. ist anfangs ein Unterschied an Messing und Eisen nicht vorhanden, erst von etwa 500 mm an beginnt die Adsorption an Messing zu überwiegen. Am verwickeltsten ist das Verhalten der CO<sub>2</sub>; Eisen adsorbirt stets weniger als Messing, aber während bei niedrigen Drucken Eisen mehr verdichtet, als das leere Gefäss, so wird von etwa 850 mm an der Druck an Eisen am höchsten. Ziehen wir ferner auch die Glasfläche in Betracht, so zeigt sich, dass für CO, von etwa 1000 mm an ein Unterschied an Glas und Messing nicht mehr vorhanden ist; ähnlich verhält sich NH3, bei welchem mit steigendem Druck der Unterschied zwischen Glas und Messing abnimmt, aber bei 1200 mm noch vorhanden ist. Für SO2 ist der Unterschied dagegen gleich anfangs sehr bedeutend, um mit steigendem Drucke immer schneller zu wachsen.

Während die letzten Tabellen für jedes Gas die Resultate an den verschiedenen Oberflächen zusammenstellten, so sind nicht minder interessant Vergleichungen der verschiedenen Gase für jede Oberfläche. Diese Zusammenstellung ist in den folgenden vier Tabellen gegeben, und zwar sind für jede Oberfläche die Gase in der Reihenfolge der stärkeren Adsorption geordnet. (Siehe p. 635).

Die erste dieser Tabellen, welche das Verhalten der Gase in dem leeren Gefässe angibt, wobei die Adsorption nur unbedeutend sein kann, zeigt das auffallende Resultat, dass SO<sub>2</sub> am wenigsten verdichtet wird; CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> ergeben ganz gleiche Werthe, bis von etwa 700 mm an NH<sub>3</sub> dem Drucke etwas mehr nachzugeben anfängt. Auch an

ichen

ellen,

refäss

s im

h so

essen zeigt neren aber ltniss ssing n beverstets ucken von iehen sich, Glas t sich schied noch gleich mmer

e Re-

ellten,

ver-

amen-

, und

nfolge

a der

ption

ultat,

Is er-

NH3

h an

den Metallen zeigt sich, dass SO<sub>2</sub> stets grössere Drucke ergibt, als NH<sub>3</sub>, bis durch Annäherung an den Condensationsdruck dies Verhältniss geändert wird. Zwischen CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> finden sich an den Metallen bei niedrigeren Drucken kaum Unterschiede, während NH<sub>3</sub> erheblich stärker verdichtet wird.

	Leeres	Gefäss.		Gefäss mit Glaspulver.										
Eing. Vol.	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO3	$\mathrm{NH}_2$	Eing. Vol.	CO <sub>2</sub>	$\mathrm{NH_{3}}$	80,
20	154,5	152,0	152,0	40	302,5	288,0	276,0							
40	310,0	310,0	310,0	60	452,8	436,8	427,0							
60	462,0	460,0	460,0	80	603,5	587,0	578,0							
80	612,0	607,0	607,0	100	753,4	735,6	722,0							
100	761,0	758,5	757,0	120	903,4	883,4	863,0							
120	911,0	908,0	906,0	140	1054,5	1029,5	999,0							
140	1057,0	1056,0	1052,0	160	1204,0	1177,6	1116,0							
160	I DITE IN	1207,0	1199,0	180	1352,0	1323,0	1157,0							
180	-	1356,0	1345,0		O make to									
	Gefäss m	it Messin	g.	Gefass mit Eisen.										
Eing. Vol.	CO <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	Eing. Vol.	CO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>							
20	153,0	153,0	146,5	20	153,5	153,5	146,5							
40	304,5	304,5	295,0	40	306,5	306,5	295,0							
60	455,5	455,0	444,0	60	457,0	457,0	444,0							
03	605,5	604,0	590,5	80	607,0	607,0	592,0							
100	756,0	749,2	740,0	100	757,5	750,5	746,6							
120	904,0	896,0	888,5	120	910,5	894,5	899,0							
140	1054,5	1039,0	1032,5	140	1059,0	1036,0	1044,5							
160	1204,0	1164,0	1181,0	160	1208,0	1151,7	1189,6							
180	1325,0													

Ganz anders ist das Verhalten an der grossen Glasfläche, an welcher  $\mathrm{CO}_2$  verhältnissmässig wenig,  $\mathrm{NH}_3$  schon sehr stark, in ganz hervorragender Weise aber  $\mathrm{SO}_2$  verdichtet wird.

Ganz besonders interessant ist der Einfluss der Adsorption auf die schweflige Säure, welche durch die Fig. 2 dargestellt wird. Während in einem Gefäss, bei welchem das Verhältniss von Oberfläche zu Volumen ein möglichst kleines ist, die die Compression darstellende Curve unstetig ist, bei dem Druck der Sättigung eine scharfe Ecke bildet, so macht sich der Einfluss der grösseren Wandfläche in dem Sinne geltend, dass er diese Unstetigkeit beseitigt. Es liesse sich sicherlich ein Gefäss mit Pulver leicht herstellen, für welches der senkrecht aufsteigende Theil der Curve, welcher

der Ueberführung des Gases durch äusseren Druck in Flüssigkeit entspricht, vollständig fehlt; die Curve würde ganz allmählich steiler werden, bis sie die Steilheit erreicht, welche der geringen Compressibilität flüssiger schwefliger Säure entspricht.

(n

e

C

V

n

k

n

Die mitgetheilten Versuche lassen sich leider nicht streng mit einander vergleichen, da weder die Oberflächen der verschiedenen Substanzen noch auch die Zwischenräume die gleichen waren, und diese Grössen auch nicht annähernd bekannt waren. Am grössten war sicher die Glasfläche, dann kam wahrscheinlich Messing, dann Eisen, während für die Grösse der Zwischenräume die umgekehrte Reihenfolge gegolten haben wird. Immerhin aber zeigen die Versuche wieder den erheblichen Einfluss, welchen die Oberflächenverdichtung ausüben kann, und bei allen Versuchen über das Mariotte'sche Gesetz und namentlich bei Dampfdichtebestimmungen ausüben wird. Sie zeigen ferner deutlich. wie die Verdichtung sowohl vom Gase als auch von der Wand abhängt - ich weise auf das abweichende Verhalten der SO, am Glase hin -; sie ergeben die Unmöglichkeit derartiger Gesetze, wie sie Angus Smith und Fr. Weber aufgestellt haben.

Berlin, Physik. Inst., Februar 1882.

### IX. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Molecularrefraction flüssiger Verbindungen von ihrer chemischen Zusammensetzung; von H. Schröder.

(Aus den Sitzungsber. der Münchener Acad. vom 5. Nov. 1882 mitgetheilt vom Herrn Verfasser.)

§ 1. Durch die verdienstvollen Beobachtungen und Untersuchungen namentlich von Gladstone und Dale, von Landolt und von Wüllner ist der Nachweis geführt, dass der um die Einheit verminderte Brechungsindex n einer flüssigen oder festen Verbindung, die sogenannte lichtbrechende Kraft, sich mit der Temperatur nahe in derselben

ssig-

mäh-

der

icht.

nicht

chen

ume

ernd

iche,

für

folge

uche

hen-

über

hte-

lich,

der

lten

keit

ber

er

on

heilt

and

von

888

ner

ht-

ben

Weise ändert, wie die Dichte, und dass somit der Quotient (n-1)/d, das sogenanntes pecifische Brechungsvermögen, ein mit der Temperatur unveränderlicher, von der chemischen Natur der Verbindung abhängiger Werth ist. Es ist dies zwar nur angenähert richtig, und z. B. für das Wasser bestimmt nicht genau, bei welchem sich nach Jamin für (n-1)/d steigende Werthe mit abnehmender Temperatur ergeben. Aber es ist für die meisten Körper dieser Quotient so nahe constant, dass durch seine Veränderlichkeit die von der chemischen Natur der Stoffe abhängigen Einflüsse auf ihr specifisches Brechungsvermögen nicht völlig verhüllt werden können.

Auch die dispergirende, d. i. farbenzerstreuende Kraft der Körper wird von der Dichtigkeit beeinflusst; es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, einen von der Temperatur unabhängigen Ausdruck für das Dispersionsvermögen zu finden.

Berthelot hat erstmals versucht, das specifische Brechungsvermögen auf chemisch vergleichbare Quantitäten, d. i. auf die Moleculargewichte, zu beziehen, und den Ausdruck  $P(n^2-1)/d$ , wo P das Moleculargewicht bezeichnet, dafür anzuwenden. Nachdem erwiesen war, dass nicht  $(n^2-1)/d$ , wie man früher annahm, sondern (n-1)/d sich als ein von der Temperatur nahe unabhängiger Werth darstellt, hat Landolt dafür den Werth P(n-1)/d zuerst in die Wissenschaft eingeführt. Er nannte diesen Werth das Refractionsäquivalent, und ich werde ihn nach Brühl's Vorgang, dessen Mittheilungen ich mich im Vorstehenden wesentlich angeschlossen habe, die Molecularrefraction nennen und kurz mit Mr. bezeichnen.

Da das specifische Brechungsvermögen auf einen Lichtstrahl um so grösser ist, je kleiner die Wellenlänge des Lichtes ist, aber der Zuwachs, den der Brechungsexponent für abnehmende Werthe der Wellenlänge erfährt, oder die Dispersion für verschiedene Stoffe verschieden, und z. B. für die aromatischen Substanzen ein sehr viel grösserer ist als für die Stoffe der Fettreihe, so war man bemüht, einen von der Dispersion freien Brechungsindex dadurch zu erhalten, dass man den Brechungsindex für einen Strahl von un-

endlich grosser Wellenlänge suchte. Die einfachste Formel hierzu rührt von Cauchy her. Gesetzt, man habe für drei Strahlen mit den Wellenlängen  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  die Brechungsexponenten  $\mu\lambda_1$ ,  $\mu\lambda_2$ ,  $\mu\lambda_3$  beobachtet, z. B. für die rothe Wasserstofflinie, die gelbe Natriumlinie und die grüne Wasserstofflinie, so kann man nach Cauchy setzen:

nul

Br

ist

de

WO

K

de

vi

m

in

n

a

(1) 
$$\mu \lambda_1 = A + \frac{B}{\lambda_1^2} + \frac{C}{\lambda_1^4};$$
 (2)  $\mu \lambda_2 = A + \frac{B}{\lambda_2^2} + \frac{C}{\lambda_2^4};$  (3)  $\mu \lambda_3 = A + \frac{B}{\lambda_3^2} + \frac{C}{\lambda_3^4}.$ 

Aus diesen Gleichungen kann man die Werthe A, B und C berechnen, und der Werth A stellt dann den gesuchten Index für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge dar; und  $P \cdot (A-1)/d$  ist die Molecularrefraction für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge. Bei schwächer brechenden Substanzen genügen schon zwei Glieder in der Cauchy'schen Formel.

Wie Brühl in seiner schönen Arbeit<sup>1</sup>) mittheilt, stellte sich nun heraus, "dass bei schwach brechenden Körpern dieselben Gesetzmässigkeiten, welche sich durch Anwendung der Formel P(A-1)/d ergeben, auch noch in gleicher Weise erkennbar sind, wenn statt des Index A derjenige für den rothen Strahl  $\mu\alpha$  des Wasserstoffs eingesetzt wird. Mit voller Klarheit treten diese Gesetzmässigkeiten jedoch erst bei Anwendung der Constanten A hervor."

Ich werde im Folgenden zunächst nur die Molecularrefraction für den Strahl A, und zunächst auch nur die von
Brühl aus seinen und Landolt's Beobachtungen<sup>2</sup>) in sechs
Tafeln zusammengestellten Werthe, da sie untereinander völlig
vergleichbar sind, benutzen. Eine Beobachtung von Landolt bezeichne ich kurz durch Nebensetzung des Zeichens
L; eine solche von Brühl durch Nebensetzung des Zeichens Br.

Wenn es mir gelungen ist, sehr allgemeine und sehr werthvolle Gesetzmässigkeiten über den Zusammenhang der chemischen Natur der Körper und ihrer Molecularrefraction aufzufinden, so bleiben dieselben doch gewiss in erster Linie

<sup>1)</sup> Brühl, Lieb. Ann. 200. p. 169. 1880.

<sup>2)</sup> Brühl, Lieb. Ann. 203. 1830.

nur den eminenten Vorarbeiten Landolt's und seinen und Brühl's ausgezeichneten Beobachtungen zu verdanken.

§ 2. Das Verhalten isomerer organischer Verbindungen ist mehrfach geprüft, und von allen Beobachtern, insbesondere von Landolt die Ansicht ausgesprochen und begründet worden, dass das specifische Brechungsvermögen isomerer Körper ein nahe gleichartiges sei; Brühl hat dem Satze die Einschränkung hinzugefügt, insofern die Valenzen bei den isomeren Körpern in gleicher Weise in Anspruch genommen sind, nachdem schon Gladstone die Thatsache vieler Ausnahmen hervorgehoben hatte.

Ich führe die Molecularrefraction einer Reihe isomerer Substanzen hier an, hauptsächlich zu dem Zwecke, damit man daraus die Grenzen zu entnehmen Gelegenheit habe, innerhalb welcher die Molecularrefraction isomerer Körper nach der Beobachtung differirt, obwohl sie dennoch in gewissem Sinne für gleich zu halten sind und bisher von fast allen Beobachtern für genügend gleich erachtet werden.

### Säuren und Ester.

		Dudi on and A	10	0040				
1	Mr.	Propionsäure	=	C <sub>3</sub> H	[60g	=	28,01	L.
	,,,	Aethylformiat	=			-	28,61	L.
	,,	Methylacetat	=			=	28,78	L.
	Mr.	Buttersäure	==	C, H	I,O,	=	35,50	L.
	92	22	22			=	35,54	Br.
2.	22	Isobuttersäure	=			=	35,48	Br.
	99	Aethylacetat	===			=	35,46	L.
1	Mr.	Isovaleriansäure	=	C5H	1,00	, ==	43,16	L.
3.	,,	Propylacetat	=			22	43,11	Br
	,,	Methylbutyrat	200			=	43,11	L.
	Mr.	Capronsäure	200	CoL	1,20	,=	50,56	L.
	22	Aethylbutyrat	-			=	50,33	L.
4.	1 ,,	Methylisovalerianat	=			=	50,67	L.
	,,	Isoamylformiat	=			==	51,06	L.
5.	(Mr.	Oenanthsäure	=	C,1	H14	= 0	58,19	L.
	1 ,,	Aethylisovalerianat	=			=	58,03	L.
	1 "	Isoamylacetat	-			88	59,70	L.

#### Alkohole und Aether.

1	Mr.	Butylalkohol	=	C <sub>4</sub> I	I,O	=	35,45	Br.
6.	99	Isobutylalkohol	202			=	35,41	L.
0.	99	Trimethylcarbinol	=			=	35,53	Br.
		Aethyläther	927			=	35.53	L

В

mel drei

ex-

as-

ser-

chnge nen enny'-

eilt, Cör-Anher für Mit

erst

larvon chs llig

ens Br. ehr der

nie

acl

Sc

tis

ist

El

su

fü

ste

D

ur

be

ve

le

B

di

M

st

de

W

K

A

Die Molecularrefraction all dieser Isomerieen, welche sich nur durch verschiedene Atomgruppirung, nicht durch verschiedene Inanspruchnahme der Valenzen unterscheiden, muss für gleich gehalten werden und wird allgemein für gleich erachtet. Wenn, wie es ohne Zweifel der Fall ist, und wie auch Janovsky¹) ganz richtig hervorhebt, in der Natur kleine Unterschiede begründet sind, so können sie wenigstens durch die bisherigen Beobachtungsmittel noch nicht hinreichend klar gestellt werden.

Etwas weniges mehr scheinen sich auf den ersten Blick die Molecularrefractionen isomerer Körper dann von einander zu unterscheiden, wenn in denselben verschiedene Valenzen in Anspruch genommen sind; z. B.:

$$\begin{cases} \text{Mr. Allylalkohol} &= C_3H_6O &= 27,09 \text{ Br.} \\ \text{...} & \text{Propylaldehyd} &= \cdot \cdot \cdot \cdot = 25,42 \text{ Br.} \\ \text{...} & \text{Aceton} &= \cdot \cdot \cdot \cdot = 25,55 \text{ L.} \end{cases}$$
 
$$2. \begin{cases} \text{Mr. Allyläthyläther} &= C_3H_{10}O &= 42,20 \text{ Br.} \\ \text{...} & \text{Valeral} &= \cdot \cdot \cdot \cdot = 40,66 \text{ L.} \\ \text{...} & \text{S.} \end{cases}$$
 
$$\begin{cases} \text{Mr. Propargylalkohol} &= C_3H_4O &= 24,01 \text{ Br.} \\ \text{...} & \text{Acroleĭn} &= \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot = 25,31 \text{ Br.} \end{cases}$$

§ 3. Die Thatsache, dass isomere Körper nahe gleiche Molecularrefraction zeigen, legte Landolt den Versuch nahe, aus den Differenzen der Molecularrefractionen bei gegebenen Zusammensetzungsdifferenzen die Atomrefraction der Elemente selbst, des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Sauerstoffs u. s. w. zu ermitteln, und durch Summation der erhaltenen Atomrefractionen der Elemente die Molecularrefraction der Verbindungen zu berechnen. So ergab sich ihm Atomrefraction  $C=4,86,\ H=1,29,\ O=2,90.$  Es ist recht auffallend, wie nahe die so berechneten Werthe mit den beob-

<sup>1)</sup> Janovsky Wien. Ber. 81. p. 539-553.

achteten in zahlreichen Verbindungsgruppen übereinstimmen. Schon Gladstone machte jedoch darauf aufmerksam, dass es Verbindungsclassen gibt, wozu namentlich alle aromatischen gehören, deren Molecularrefraction entschieden grösser ist, als die aus den Landolt'schen Atomrefractionen der Elemente berechnete.

Diesem Mangel hat nun Brühl in seinen schönen Untersuchungen namentlich dadurch abzuhelfen gesucht, dass er für den doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff und ebenso für die Kohlenstoffatome, wenn sie durch Doppelvalenzen, und in anderer Weise, wenn sie dreiwerthig untereinander verbunden sind, aus den Unterschieden der berechneten und der beobachteten Molecularrefraction eine vergrösserte Atomrefraction ermittelte. Mit den so abgeleiteten Werthen für die Atomrefraction bei mehrfacher Bindung und den Landolt'schen Zahlen bei einfacher Bindung lässt sich dann natürlich rückwärts die beobachtete Molecularrefraction sehr genähert wieder berechnen. So bestimmte Brühl die Atomrefraction des einwerthig gebundenen Sauerstoffatoms = 2,71, die Atomrefraction des zweiwerthig gebundenen Sauerstoffatoms = 3,29, die Atomrefraction des zweiwerthig mit einem anderen verketteten Kohlenstoffatoms = 5,86.

Aber sowohl Landolt als Brühl gehen von der anfangs allerdings naheliegenden, aber sicher nicht haltbaren Annahme aus, dass die Differenz der Molecularrefractionen der Verbindungen für gleiche Zusammensetzungsdifferenz eine constante sei, und gelangen dadurch natürlich auch zu constanten, aber der Wirklichkeit nicht entsprechenden, Atomrefractionen der Elemente.

Dass jene Annahme unstatthaft ist, werde ich in den beiden nachfolgenden Paragraphen begründen.

§ 4. Vergleicht man die auf den Strahl von unendlicher Wellenlänge bezogene Molecularrefraction der in ihrer Zusammensetzungsdifferenz um CH<sub>2</sub> fortschreitenden Glieder von Reihen homologer Verbindungen, so ergibt sich:

Anu, d. Phys. u. Chem. N. F. XV.

lche

arch

den,

für

ist.

der

sie

och

lick

ein-

Va-

che

uch

ge-

der

nen

der

om-

uf-

ob-

G ns fr

re

fü si

A

C

g

1

A. Für die normalen Säuren.
Differenz:
1. Essigsaure $= C_9H_4O_3 = 20,69 \text{ L} = 7,32$
Propionsaure = $C_8H_8O_2$ = 28,01 L. 7,49. Buttersaure = $C_4H_8O_2$ = 35,50 L. 7,49.
•
B. Für die Alkohole.
Mr. Methylalkohol = CH <sub>4</sub> O = 12,98 L. 7,88.
Aethylalkohol = $C_2H_0O$ = 20,31 L. $\frac{1}{7.60}$
Propylalkohol = $C_3H_8O$ = 28,00 Br.
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Mr. Allyldimethylcarbinol = $C_0H_{12}O = 49,48$ $Allyldimethylcarbinol = C_0H_{14}O = 64,62$
" Allyldipropylearbinol = $C_{10}H_{20}O = 79,84$ $\begin{bmatrix} 3 \\ 4 \end{bmatrix}$ 15,02.
$ \begin{array}{ccc} \text{Mr. Diallylearbinol} & = C_7 H_{12} O & = 56,60 \\ O & O & O & O \end{array} $
A = 0.01 Dialivimethylearb. $= 0.01$ $= 0.00$
", Diallylpropylcarb. = $C_{10}H_{18}O = 78,74$ $\begin{bmatrix} 14,92=2 \\ \times 7,46 \end{bmatrix}$ .
C. Für die Aldehyde.
(Mr. Aethylaldehyd = $C_2H_4O$ = 18,18 L. $7_{7,24}$
$\begin{array}{lll} \text{mr. Aethylsidenyd} & = & C_2 H_4 O & = & 18,18 \text{ L.} \\ \text{m. Propylaldehyd} & = & C_3 H_6 O & = & 25,42 \text{ Br.} \end{array} \right] 7,24.$
$_{\rm H_{\rm s}O} = 32,93 \text{ Br.}$ 7,51.
D. Für die Ester.
(Mr. Essigsaures Methyl = C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> = 28,78 L. 7 g. co
Aethyl = C.H.O. = 3546 L. 0,00.
6. $\frac{1}{3}$ $\frac$
Mr. Ameisensaur. Aethyl = $C_3H_6O_2$ = 28,61 L. $\frac{1}{1}$ 6.85.
7. Essignaures , = $C_4H_3O_2$ = 35,46 L. = 6,85.
$M_{12} = M_{12} = M$
Mr. Aethylchloracetat = $C_4H_7ClO_2 = 43.51$ Br. $7.61$
8. $\{ , , \}$ propion. $= C_8 H_9 CIO_2 = 51,12 Br. = 1,12 Br. = $
butyrat = $C_6H_{11}ClO_9 = 59,10$ Br. $\int 7,98$ .
E. Für die Chloranhydride.
Mr. Acethylchlorid = C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> ClO = 26,82 Br. 7,30.
" Propionylchlorid = C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ClO = 34,12 Br. 730
9. Butyrylchlorid = $C_4H_7ClO = 41,42 Br.$
", Isovalerylchlorid = $C_5H_0ClO = 49,14$ Br.] 1,72.
The state of the s

<sup>1)</sup> Chem. Ber. 14. p. 1697. 1881.

Ausnahmslos ist in diesen neun bis jetzt vergleichbaren Gruppen ein Wachsen der Differenz mit dem Atomgewicht nachgewiesen; der Einfluss von CH<sub>2</sub> auf die Molecularrefraction ist also nicht ein constanter.

Solue

Z:

,78. ,02. ,02. ,02. ,92 = 2 1,46.

AE:

mz:

. 100

5.

 $6=2\times$ 

43.

Alon

enz:

§ 5. Ganz zu dem gleichen Resultate führen die Differenzen, die der Zunahme um irgend eine andere Gruppe oder um irgend ein Element in der Zusammensetzung entsprechen.

A. Vergleicht man die Zunahme der Molecularrefraction für einen Mehrgehalt an einem Sauerstoffatom, so ergibt sich aus den Säuren und Aldehyden:

1.	{ Mr. H	Essigsäure Aldehyd	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	= =	20,69 18,18	L. }	Differens:
2.	{ Mr. H	Propionsäure Propylaldehyd	$\begin{array}{c} \mathrm{C_3H_6O_2} \\ \mathrm{C_3H_6O} \end{array}$	=	28,01 25,42	L. Br. }	2,59.
3.	{ Mr. I	Buttersäure Butylaldehyd	$\begin{array}{c} \mathrm{C_4H_9O_3} \\ \mathrm{C_4H_9O} \end{array}$	=	35,54 32,93	Br.) Br.)	2,61.

Auch hier wachsen die Differenzen mit wachsendem Atomgewicht.

B. Vergleicht man die Zunahme für einen Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so ergibt sich:

1. 
$$\left\{ \begin{array}{lll} \text{Mr. Aethylchloracetat} &=& C_4H_2ClO_2 &=& 43,51 \text{ Br.} \\ \text{n. Aethylacetat} &=& C_4H_3O_2 &=& 35,46 \text{ L.} \end{array} \right\} \stackrel{\text{Different:}}{8,05}.$$
2.  $\left\{ \begin{array}{lll} \text{Mr. Aethylchlorbutyrat} &=& C_8H_{11}ClO_2 &=& 59,10 \text{ Br.} \\ \text{n. Aethylbutyrat} &=& C_6H_{12}O_2 &=& 50,32 \text{ L.} \end{array} \right\} = 8,78.$ 

Die Zunahme ist um so grösser, je höher das Atomgewicht.

C. Vergleicht man den Eintritt von Phenyl statt Propyl, so hat man:

1. 
$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Mr. Chlorbenzol} &= & C_0 H_s Cl &= 50,67 \text{ Br.} \\ \text{,, Propylchlorid} &= & C_3 H_r Cl &= 33,36 \text{ Br.} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{ll} 17,31. \\ 2. \left\{ \begin{array}{ll} \text{Mr. Brombenzol} &= & C_3 H_5 Br &= 55,81 \text{ Br.} \\ \text{, Propylbromid} &= & C_3 H_7 Br &= 38,20 \text{ Br.} \\ \end{array} \right\} \begin{array}{ll} 17,61. \end{array}$$

Die Differenz ist grösser bei den Verbindungen mit höherem Atomgewicht; hier bei den Bromiden, als bei den Chloriden. D. Vergleicht man die Differenzen für einen wiederholten Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so hat man:

al

be

di

al

n

d

n

1.  $\begin{cases} \text{Mr. Aethylacetat} &= C_4H_0O_2 &= 35,46 \text{ L.} \\ \text{". Chloressigester} &= C_4H_7\text{ClO}_2 &= 43,51 \text{ Br.} \\ \text{". Dichloressigester} &= C_4H_0\text{Cl}O_2 &= 52,19 \text{ Br.} \\ \text{". Trichloressigest.} &= C_4H_6\text{Cl}O_2 &= 60,57 \text{ Br.} \\ \text{". 8,88.} \end{cases}$ 

Die Zunahme beim zweiten und dritten Eintritt von Chlor für Wasserstoff ist grösser, als beim ersten.

Angesichts dieser zahlreichen stets übereinstimmenden Thatsachen muss man anerkennen, dass der Einfluss der Elementaratome auf die Molecularrefraction der Verbindungen nicht ein constanter, sondern ein mit dem Atomgewicht wachsender ist. Es ist zugleich, und es wird sich das später noch deutlicher ergeben, in mehreren Fällen ein verzögertes Wachsen des Einflusses der Elemente mit dem Atomgewicht angedeutet.

Ich gebe der nachgewiesenen Thatsache den Ausdruck:
Das Refractionsmaass wächst in der Regel mit
dem Atomgewicht.

§ 6. Die irrige Voraussetzung, dass die Einflüsse der Elementaratome constante seien, ist aufzugeben. Auch Janovsky ist l. c. schon ganz richtig zu dem Schluss gekommen, dass die Molecularrefraction der Elementaratome in ihren Verbindungen variabel und abhängig ist von der Qualität und Quantität der im Molecül vorhandenen Atome. Es gibt übrigens noch eine weitere Thatsache, welche bezeugt, dass mit den aus den Differenzen abgeleiteten und als constant angenommenen Mittelwerthen für den Atomeinfluss der Elemente das Richtige nicht getroffen ist. Wäre dies der Fall, so müssten die berechneten und die beobachteten Molecularrefractionen sich bald im einen, bald im anderen Sinne von einander unterscheiden. Dies ist aber keineswegs der Fall. Die berechneten sind fast stets in ganzen Gruppen alle etwas zu gross, oder alle etwas zu klein.

So sind z. B. nach den von Brühl mitgetheilten Tabellen die berechneten Molecularrefractionen der Alkohole alle etwas zu klein; die der Säuren, mit Ausnahme der beiden Endglieder, alle etwas zu gross; die der Chloranhydride alle zu klein u. s. w. Es lässt sich davon der Grund an späterer Stelle sehr gut-einsehen.

Es ist nun merkwürdig, zu welchen völlig anderen Einflüssen der Elementaratome man geführt wird, wenn man der Thatsache, dass sie veränderliche und mit dem Atomgewicht zunehmende sind, gebührende Rechnung trägt.

Die wirklichen Einflüsse der Elementaratome, und zwar zunächst des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs auf die Molecularrefraction zu ermitteln, wird die Aufgabe der nachfolgenden Untersuchungen sein.

#### I. Gesättigte Verbindungen.

§ 7. Zunächst ist anzuerkennen, dass CO den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction einer Verbindung hat, wie CH<sub>2</sub>. Aus der Zusammenstellung der Säuren und Alkohole ergibt sich:

1.	Mr. Ameisensäure " Methylalkohol	=	CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	=	13,60 12,93	L. }	0,68.
2.	Mr. Essigsäure	=	$C_2H_4O_2$ $C_2H_6O$		20,69	L. }	0,38.
3.	Mr. Propionsäure	-	$C_8H_8O_8$ $C_8H_8O$	-	28,01 28,00	L. Br.	0,01.
4.	Mr. Buttersäure , Butylalkohol	=	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	=	85,50 35,45	L. Br.	0,05.
5.	Mr. Isobuttersäure " Isobutylalkohol	=	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1 1	35,48 35,41	Br.	0,07.
6.	Mr. Isovaleriansäure "Isoamylalkohol		C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> O				

Die Werthe der Paare 3, 4 und 5 sind nahe völlig gleich. Das Refractionsmaass der Alkohole ist von Anfang etwas kleiner, als das der Säuren, wächst aber rascher und ist dem der Säuren von der Propionsäure und dem Propylalkohol ab fast völlig gleich.

Es reihen sich noch an mit analoger Beziehung, indem CO an der Stelle von CH<sub>2</sub>, oder O in der einen Verbindung an der Stelle von H<sub>2</sub> der anderen steht, die Paare:

von enden

eder-

ff, so

enz:

der der n mit deich, n, in dusses

lruck: l mit

te der
h Jass geatome
n der
tome.
he ben und
AtomWäre
beob-

ets in klein. n Takohole

ald im

aber

7.	Mr. Propylacetat " Propylathylather	$ \begin{array}{lll} = & C_5 H_{10} O_2 = & 43,11 & Br. \\ = & C_5 H_{12} O = & 42,86 & Br. \end{array} \right\} \begin{array}{ll} \text{Different:} \\ 0,25. \end{array} $
8.	Mr. Allylacetat " Allyläthyläther	$= \begin{array}{ccc} C_5 H_8 O_2 & = & 42,21 & Br. \\ = C_5 H_{10} O & = & 42,20 & Br. \end{array} \right\} 0,01.$
9.	Mr. Propargylacetat " Propargyläthyläther	$ \begin{array}{lll} = & C_6 H_6 O_2 & = & 39,71 & Br. \\ = & C_8 H_8 O & = & 39,50 & Br. \end{array} \right\} \ 0,21. $
10.	Mr. Propionylchlorid "Propylchlorid	= $C_3H_5CIO = 34,12$ Br. = $C_3H_7CI = 33,36$ Br. 0,76.
11.	Mr. Bittermandelöl "Toluol	$= C_7 H_0 O = 51,65 L.$ $= C_7 H_8 = 50,06 Br.$ 1,59.
12.	Mr. Salicylige Säure " Benzylalkohol	$= \begin{array}{ccc} C_7 H_0 O_2 & = & 54,53 \text{ L.} \\ = C_7 H_4 O & = & 53,16 \text{ Br.} \end{array} \right\} 1,37.$

Die Differenzen sind hier nicht grösser als zwischen isomeren Verbindungen, welche dennoch jedermann mit Recht in einem bestimmten Sinn für gleich zu schätzende erachtet; z. B.:

1.	Mr. Propionsäure	-	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =	28,01 L. Differenz; 28,78 L. 0,77,
	Mr. Oenanthsäure	=	$C_7H_{14}O_2 = $	58,19 L. 59,70 L. 1,50.
3.	Mr. Aethylbutyrat " Isoamylformiat	=	$C_0H_{12}O_2 =$	50,83 L. 51,06 L. 0,73.

Ist man berechtigt, die letzten drei Paare in gewissem Sinne für gleich zu halten, so ist man ebenso berechtigt, die vorausgehenden zwölf Paare in dem nämlichen Sinne für gleich zu halten; und es muss dabei nur anerkannt werden, dass das Refractionsmaass um ein Geringes erhöht wird, wenn O an die Stelle von  $H_2$  tritt. Es rührt dies möglicherweise nur daher, weil der Siedepunkt dabei erhöht wird, und die Annahme der Constanz des Werthes P(A-1)/d für alle Temperaturen nur eine Näherung an die Wahrheit ist.

Um nicht missverstanden zu werden, muss ich noch ferner ausdrücklich bemerken: Wenn ich sage, dass CO den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction einer Verbindung hat, wie CH<sub>2</sub>, so meine ich nicht, dass CO in der Säure den nämlichen Einfluss übt, wie CH<sub>2</sub> im Alkohol; nur bei Propionsäure und Propylalkohol, bei Buttersäure

fferenr:

0,25.

0,01.

0,21.

0,76.

1,59.

1,37.

schen

mit

zende

fferenz :

,77,

,50.

0,73.

issem

chtigt,

ne für

erden.

wird,

icher-

wird,

-1)/d

Vahr-

noch

den

Ver-

n der

cohol: säure und Butylalkohol, von welchen Paaren jedem sehr nahe gleiches Refractionsmaass zukommt, wäre dies genügend gerechtfertigt; in allen übrigen Paaren übt CO in der Säure einen wenn auch nur um sehr wenig, doch etwas grösseren Einfluss aus, als CH2 im Alkohol, weil den Säuren ein etwas grösseres Refractionsmaass eigen ist. Es sollte also mit obigem Ausdruck nur gesagt sein, dass in ein und derselben Verbindung die Einflüsse von CO und CH, völlig gleiche sind, da sie selbst in verschiedenen Verbindungen, von gleichfalls verschiedenem Refractionsmaass, doch so sehr nahe über-

Dass diese Auffassung die allein richtige ist, wird sich weiterhin mit völliger Sicherheit ergeben.

§ 8. Der Einfluss von O2, d. h. der zwei Atome Sauerstoff des Carboxyls = CO2H einer Säure auf ihre Molecularrefraction ist ganz der nämliche, wie der Einfluss von CH2.

Um dies nachzuweisen, stelle ich nochmals die Säuren zusammen:

1. Mr. Ameisensäure =  $CH_2O_2 = 13,61$  L. 7,08 7,08 0,24. 2. " Essigsäure =  $C_2H_4O_2 = 20,69$  L.  $\begin{bmatrix} 1,90 \\ 7,32 \end{bmatrix}$  0,24. 3. " Propionsäure =  $C_3H_6O_3 = 28,01$  L.  $\begin{bmatrix} 1,90 \\ 7,32 \end{bmatrix}$  0,17.

4. , Buttersäure =  $C_4H_8O_2 = 35,50$  L. 7,49 Das Wachsen des Refractionsmaasses tritt sehr regelmässig hervor. Ist dies anerkannt, so muss aber auch aner-

kannt werden, dass die der Zusammensetzungsdifferenz um CH, entsprechende Differenz der Molecularrefraction 2 - 1 = 7,08 zu gross ist; sie muss nothwendig grösser sein, als dem wirklichen Einfluss von CH, entspricht.

Angenommen, sie sei um ebensoviel zu gross, um wie viel die Differenz 3-2>2-1, d. h. um 0,24 zu gross, so würde der wirkliche Einfluss von CH, nur sein 7,08 - 0,24 = 6,84; und dieser Werth wird jedenfalls dem wahren Einfluss von CH, viel näher liegen. Nun ist aber in der That:

Mr. Ameisensäure =  $13,61 = 2 \times 6,81$ . ", Essignate =  $20,69 = 3 \times 6,90$ .

Das Mittel der beiden Werthe 6,81 und 6,90 ist 6,85 und stimmt mit dem oben berechneten Werthe 6,84 nahe genau überein.

Es enthält also die Ameisensäure zweimal, die Essigsäure dreimal den Einfluss von CH<sub>2</sub> auf die Molecularrefraction.

Die Differenz des Refractionsmaasses von  $CH_2$  in der Essigsäure und Ameisensäure ist = 6.90-6.81=0.09. Nehmen wir an, dass der Einfluss wachse ebenso von der Essigsäure zur Propionsäure, wie von der Ameisensäure zur Essigsäure, so werden wir dem wahren Einfluss von  $CH_2$  in der Propionsäure sehr nahe kommen; dieser ergibt sich aber dann = 6.90+0.09=6.99. Nun ist aber:

Mr. Propionsäure =  $28,01 = 4 \times 7,00$ .

Die Propionsäure hat daher eine Molecularrefraction, welche genau der vierfache Werth des Einflusses von CH, ist.

Von der Essigsäure zur Propionsäure wächst hiernach dieser Einfluss um 7,00 – 6,90 = 0,10. Für die Buttersäure wird sich der wahre Einfluss von CH<sub>2</sub> daher mit Wahrscheinlichkeit = 7,10 ergeben. In der That ist:

Mr. Buttersäure =  $35,50 = 5 \times 7,10$ .

Die Molecularrefraction der Buttersäure enthält daher genau fünfmal den Einfluss von CH.

Es ist aus alledem mit voller Sicherheit zu entnehmen, dass in der That der Einfluss von O<sub>2</sub> der Säure der nämliche ist, wie der Einfluss von CH<sub>2</sub>.

Stellt man die Säuren hiernach zusammen, mit Angabe, wie oft sie diesen Betrag von Mr.  $CH_2 = Mr$ .  $O_2$  enthalten, so ergibt sich:

Schon das überaus regelmässige Fortschreiten des Refractionsmaasses deutet an, dass hier das richtige getroffen sein muss.

Nicht ohne Bewunderung der grossen Genauigkeit der

Landolt'schen Beobachtungen kann man eine solche Gruppe betrachten.

Wenn nun aus dem Bisherigen die wichtige Thatsache hervorgegangen ist, dass das O<sub>2</sub> des Carboxyls der Säuren den nämlichen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt. wie das Methylen = CH<sub>2</sub>, so legt es sich nahe, diese Erfahrung zu verallgemeinern in dem Satze:

Die Einflüsse der Componenten und beziehungsweise der Elementaratome einer Verbindung auf ihre Molecularrefraction stehen in einfachen Verhältnissen, d. h. im Verhältniss einfacher ganzer Zahlen.

Es wird sich dies im Folgenden ganz allgemein bewähren.

§ 9. Schon aus der Thatsache, dass die Säuren und Alkohole sehr nahe gleiche Molecularrefraction haben, geht hervor, dass auch OH<sub>2</sub> der Alkohole mit CH<sub>2</sub> derselben gleichen Einfluss übt, denn man kann die Säuren und Alkohole auch vergleichen wie folgt:

1.   

$$\begin{cases}
Mr. & Propionsaure = C_3H_6 : O_3 = 28,01 \text{ L.} \\
, & Propylalkohol = C_3H_6 : OH_1 = 28,00 \text{ Br.}
\end{cases}$$

2. 
$$Mr. Buttersäure = C_4H_8 \cdot O_2 = 35,50 L.$$
  
Butylalkohol =  $C_4H_8 \cdot OH_3 = 35,45 Br.$ 

Stellt man nun die Alkohole zusammen, so hat man ebenso wie bei den Säuren die Thatsache, dass das Refractionsmaass der Componenten und der Elementaratome mit dem Atomgewicht wächst.

Da im Propylalkohol, wie in der Propionsäure dem CH<sub>2</sub> die Mr. = 7,00 angehört, so muss dieser Einfluss im Aethylalkohol um etwa 0,3 kleiner sein; der Einfluss 7,00-0,3=6,7 wird also dem wahren Einfluss im Aethylalkohol wenigstens

nahe liegen.

In der That aber ist:

Mr. Aethylalkohol =  $C_9H_4$ .  $OH_9 = 20.31$  L. =  $3 \times 6.77$ .

alten,

, die

f die

n der

Neh-

Essig-

Essig-

n der

aber

ular-

des

rnach

säure

chein-

ent-

nmen.

der

gabe,

3.

Re-

t der

Es kommt also dem OH<sub>2</sub> des Alkohols wirklich der nämliche Einfluss zu, wie dem CH<sub>2</sub>. Fährt man so fort, so ergibt sich:

al

na

di

2.

5.

]

1. Mr. Methylalkohol =  $CH_2$  .  $OH_2$  = 12,93 L. = 2 × 6,47 [] 0,30. 2. " Aethylalkohol =  $C_2H_4$  .  $OH_2$  = 20,81 L. = 3 × 6,77 [] 0,30. 3. " Propylalkohol =  $C_3H_6$  .  $OH_2$  = 28,00 Br. = 4 × 7,00 [] 0,23. 4. " Butylalkohol =  $C_4H_8$  .  $OH_2$  = 35,45 Br. = 5 × 7,09 [] 0,09. 5. " Isoamylalkohol =  $C_5H_{10}$  .  $OH_2$  = 48,06 Br. = 6 × 7,18 [] 0,09.

Das Maass der Einflüsse der Componenten ändert sich hier von 1 zu 3 sehr rasch; von 3 bis 5 nähert sich das Wachsen des Maasses demjenigen bei den Säuren.

Es ist hiernach erwiesen, dass den Gruppen CH<sub>2</sub>, OH<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> des Carboxyls einer Verbindung völlig gleiche Einflüsse auf die Molecularrefraction derselben zukommen.

§ 10. Der Einfluss des Sauerstoffatoms im Hydroxyl = OH einer Verbindung ist der dritte Theil des Einflusses von Mr.  $CH_2 = Mr$ .  $OH_2 = Mr$ .  $O_2$  des Carboxyls.

Es ergibt sich dies sehr nahe aus dem Vergleich der Säuren mit den Aldehyden.

Aus den Säuren: Essigsäure =  $C_2H_4O_2$  = 20,69 L. 7,32 Propionsäure =  $C_3H_6O_3$  = 28,01 L. 7,49 Buttersäure =  $C_4H_8O_8$  = 35,50 L. 7,66 7,66

ergibt sich im Mittel die Differenz für  $CH_2 = 7,49 = 3 \times 2,50$ . Sehr nahe = 2,50 ist nun die Differenz, welche sich aus den Säuren und Aldehyden für O in OH ergibt. Man hat:

$$\begin{array}{lll} \text{1.} \left\{ \begin{array}{ll} Mr. \ \ \text{Essigs\"{a}ure} & = C_9 H_4 O_2 = 20,69 \ L. = CH_3 \cdot CO \cdot OH \\ = C_2 H_4 O & = 18,18 \ L. = CH_3 \cdot CO \cdot H \\ \triangle \ \ \text{für O in OH} & = 2,51. \end{array} \right. \\ \end{array}$$

2.   

$$\begin{cases}
Mr. & Propionsäure \\
,, & Propylaldehyd
\end{cases} = C_8H_5 \cdot CO \cdot OH = 28,01 L \cdot C_9H_5 \cdot CO \cdot H = 25,42 Br.$$

$$\triangle & \text{für O in } OH = 2,59.$$

8.   
Mr. Buttersäure = 
$$C_3H_7$$
. CO. OH = 35,50 L.  
=  $C_8H_7$ . CO. H = 32,91 Br.  
 $\triangle$  für O in OH = 2,59.

man
ifferenz:
0,30.
0,23.

klich

0,09. 0,09. t sich

OH<sub>2</sub> gleilben

ydrheil des

h der

1,32 1,49 1,66

2,50.
h aus
hat:

§ 11. Viel genauer ergibt sich die gleiche Thatsache aus dem Vergleich der Alkohole und Aldehyde, weil diese nahe gleiches Refractionsmaass haben, wenn man anerkennt, dass die Einflüsse von CH<sub>2</sub> und CO in einer Verbindung einander nach § 7 gleich sind. Man hat:

```
Differens für O in OH:
                            = CH<sub>3</sub> . CH<sub>3</sub> . OH = 20,31 L. } 2,13.
Mr. Aethylalkohol
 " Aethylaldehyd
                            = CH_3 \cdot CO \cdot H = 18,18 L.
                           = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.OH = 29,00 Br. i. M. =
Mr. Propylalkohol
  " Isopropylalkohol = . . . . = 27,99 Br.
        27,92 Dr. 27,92
Mr. Propylaldehyd = C_0H_0. CO. H = 25,49 Br. i. M. =
[ , Aceton
                       = C_2H_0 . CO = 25,55 L. | 25,52 |
Mr. Butylalkohol = C_3H_2. CH_2. OH = 35,45 Br. (i. M. =)
I " Isobutylalkohol = . . . . = 35,41 L. 1 85,43
                          = C_{B}H_{7}. CO . H = 32,95 Br. \ i, M. = 32,95
Mr. Butylaldehyd
,, Isobutylaldehyd
                           = . . . . = 32,89 Br. \ 32,91
Mr. Isoamylalkohol
                            = C4Ha.CH2.OH = 43,02 L.
                            = C_4 H_9 . CO_2 . H = 40,66 L.
, Isoamylaldehyd
Mr. Methylhexylcarbinol = C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>.CH<sub>2</sub>.OH = 65,57 Br.
, Methylhexylketon
                            = C_7 H_{15}. CO . H = 63,29 Br.
```

Hier ist im Mittel die für O in OH sich ergebende Differenz = 2,34.

Aus diesen Alkoholen unmittelbar geht aber für Mr.  $CH_2 = OH_2$  hervor:

Im Mittel ist hier Mr.  $CH_2 = OH_2 = 35,32/5 = 7,06$ ; und davon ist der dritte Theil = 2,35; für O in OH war im Mittel gefunden 2,34; also der nämliche Werth.

Es ergibt sich also in der That für O in OH ein Einfluss auf die Molecularrefraction, welcher der dritte Theil des Einflusses von  $\mathrm{CH_2} = \mathrm{OH_2} = \mathrm{O_3}$  des Carboxyls ist.

§ 12. Nun ist z. B. für Propionsäure und Propylalkohol, welche gleiches Refractionsmaass haben (§ 7):

$$Mr. CH_2 = Mr. CO = Mr. OH_2 = 7,00 = 3 \times 2,33$$
  
 $Mr. O in OH = \frac{1}{2}Mr. CH_2 (\S 11) = 1 \times 2,33$   
also  $Mr. H_2 = 2 \times 2,33$   
 $und Atomrefraction H = 1 \times 2,33.$ 

so h

stof Mo

OH

Mo

zwö

Gri

3

lar

Re

ric

all

Ei

de

Is

E

2.

6

Ebenso ist Mr. 
$$CO = Mr$$
.  $CH_2 = 7,00 = 3 \times 2,33$   
aber Atomrefraction O in  $CO = Mr$ .  $H_2$  in  $CH_2 = 2 \times 2,33$   
also Atomrefraction  $C = 1 \times 2,33$ .

Es haben also C, H und O in OH gleiche Atomrefraction = 2.33 im Propylalkohol und der Propionsäure; in CO aber hat O die doppelte =  $2 \times 2.33$ .

Dieses gemeinschaftliche Maass, mit welchem die Refractionen der Elementaratome, hier im Propylalkohol und der Propionsäure, gemessen, als vielfache Werthe mit einfachen ganzen Zahlen erscheinen, will ich eine Refractionsstere und hier kurz Stere nennen. Für den Propylalkohol und die Propionsäure ist also die Stere = 2,33.

Für die Buttersäure würde sich ebenso ergeben:

$$\begin{array}{c} \text{Mr. CH}_2 = \text{Mr. CO} = 7,10 = 3 \times 2,37. \\ \text{Atr. C} = \text{Atr. H} = \text{Atr. O in OH} = 1 \times 2,37. \\ \text{Also Atr. O in CO} = 2 \times 2,37. \\ \end{array}$$

Die Stere der Buttersäure wäre = 2,37 u. s. f.

Nun kann man also sagen: dem Atome Kohlenstoff, dem Atome Wasserstoff und dem Atome des einwerthig gebundenen Sauerstoffs in OH kommt Eine Refractionsstere, dem zweiwerthig an C gebundenen O in CO aber kommen zwei Refractionssteren zu. Die einfachen Verhältnisse der Atomrefractionen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff liegen klar zu Tage.

§ 13. Drückt man nun die Molecularrefraction der Alkohole, Säuren, Aldehyde, Ketone und Ester nach den ermittelten Thatsachen in Steren aus und schreibt die Anzahl Refractionssteren rechts oben neben das Zeichen eines Elementes, während die Zahl rechts unten die Anzahl der Atome bezeichnet, so erhält man die Formeln der Refractionsconstitution und die Steren wie folgt.

Zur Erläuterung schicke ich nur voran: Wenn z. B. geschrieben ist:

Mr. Propionsäure = 
$$C_5^8H_6^4O_5^8 = 28,01$$
 L. =  $12 \times 2,33$ ,

so heisst das: In der Propionsäure trägt jedes Atom Kohlenstoff und Wasserstoff Eine Sterne, d. i. 2,33 Einheiten zur Molecularrefraction bei,  ${\rm O_2}$  aber drei Steren; nämlich O in OH der Säure Eine, O in CO der Säure zwei Steren. Die Molecularrefraction der Propionsäure setzt sich also aus zwölf gleichwerthigen Einflüssen oder Steren zusammen; deren Grösse sich nach Landolt's Beobachtung zu 2,33 ergibt.

Für die Säuren hat man hiernach:

rac-

CO

der hen und die

ff,

in-

ne

en

zu.

en

er-

der den nnes der ac-

B.

1.	Mr.	Ameisensäure	_	C	Н,	O 3	_	19,61	L.	-	6	×	2,27.
2.	22	Essigsaure	=	C, 2	H,	O,3	=	20,69	L	=	9	×	2,30.
3.	99	Propionsaure	=	C, 3	H	O2 8	=	28,01	L.	=	12	×	2,33.
1	92	Isobuttersäure	=	C44	H	O2 3	=	35,48	Br.	=	15	X	2,37.
4.	22	Buttersäure	=				=	35,54	Br.	22	15	×	2,87.
	27	, and , and = 11,0	=				=	85,50	L.	=	15	×	2,37.
5.	99	Isovaleriansäure	=	C, 5	H	10O2 3	-	43,16	L.	=	18	×	2,40,
6.	22	Isocapronsäure	=	Co	H,	12O2 8	=	50,56	L.	=	21	×	2,41.
7.	22	Oenanthsäure	=	C, 7	H,	14O2 8	=	58,19	L.	=	24	×	2,42.

Das Wachsen der Stere ist ein anfangs rasches, später langsames, aber so überaus regelmässig, dass schon diese Regelmässigkeit dafür Bürgschaft leistet, dass hier die richtige Auffassung gegeben ist.

Die Einfachheit dieser Formeln bietet hier und bei allen folgenden Gruppen zugleich ein schönes Bild von der Einfachheit der Naturgesetze, welche der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zu Grunde liegen.

§ 14. Stellen wir ebenso die mit den Säuren durch Isomerie und nahe gleiche Molecularrefraction vereinigten Ester zusammen, so erhalten wir:

1.	Mr.	Methylacetat Aethylformiat	=	C <sub>s</sub>	H <sub>6</sub> 6(	)23		28,78 L. 28,61 L.	$ \begin{cases}     i. M. = \\     28,70 = \\     12 \times 2,39, \end{cases} $
2.	37	Aethylacetat	-	C4	H <sub>8</sub> 9(	0,3	122	85,46 L.	$= 15 \times 2,36.$
3.	\ " "	Methylbutyrat Propylacetat			4.0			43,11 L. 43,11 Br.	$ \begin{cases} i. M. = \\ 43,11 = \\ 18 \times 2,40. \end{cases} $
4.						l.ydi	==	50,67 L. 50,32 L. 51,06 L.	i. M. = $50,68 = 21 \times 2,41$ .
5.		Aethylisovaleriana Isoamylacetat						58,03 L. 59,70 L.	i. M. = 58,86 = 24 × 2,45.
6.	(10	Isoamvlisovalerian	at =	C.	10H	200.	=	80,48 L.	$= 33 \times 2,44.$

Obwohl die Ester schwieriger rein zu gewinnen, und daher ihre beobachteten Molecularrefractionen minder genau zu erhalten sind, ist doch auch hier das langsame Wachsen der Stere mit dem Atomgewicht ganz unzweifelhaft ausgesprochen. Die Steren stimmen viel besser überein, als die Differenzen, auf welche sich alle Fehler concentriren.

Ster

glei

facl

ist

den

tio

sti

bes

lic

bel

e b M

fra

be fr:

p

lä

b

d

e

d

d

Die vorliegenden Beziehungen sind zugleich eine sehr werthvollle Bestätigung dafür, dass CH<sub>3</sub> und O<sub>2</sub> der Ester gleiche Einflüsse auf die Molecularrefraction haben.

§ 15. Für die Alkohole ergibt sich:

Auch hier nehmen die Steren überaus regelmässig mit dem Atomgewicht zu. Die Refractionsconstitution der Alkohole ist die einfachste, welche sich denken lässt. Jedes Elementaratom hat den Einfluss Einer Stere auf die Molecularrefraction.

§ 16. Für die Aldehyde und Ketone ergibt sich die Refractionsconstitution:

Auch hier ist die allmähliche Zunahme des Refractionsmaasses oder der Stere eine äusserst regelmässige. Die Steren sind sehr nahe denen der entsprechenden Alkohole gleich.

§ 17. Die vorgelegten Gruppen zeigen eine überaus einfache schöne Gesetzmässigkeit. Dem unbefangenen Forscher ist dieselbe eine Bürgschaft dafür, dass die gegebene Theorie den wirklichen natürlichen Beziehungen entspricht.

Es ist sehr merkwürdig, dass die Formeln der Refractionsconstitution bis dahin ganz und gar übereinstimmen mit den Formeln, welche, wie ich ausführlich begründet habe, der Volumconstitution der nämlichen Körper Ausdruck geben. In jeder der bisher behandelten Verbindungen tragen die Elementaratome ebenso viele Steren zur Raumerfüllung bei als zur Molecularrefraction.

Es entsprechen die Beobachtungen der Molecularrefraction den theoretischen, durch die Formeln ausgedrückten
Werthen jedoch noch genauer, als die beobachteten Volume
bei den respectiven Siedepunkten, weil die Molecularrefraction, von der Temperatur nahe unabhängig, angenommen
werden kann als gemessen bei den correspondirenden Temperaturen, obwohl in Wirklichkeit bei 20° beobachtet. Sie
lässt sich aber bei 20° genauer beobachten, als die Volume
beim Siedepunkt; und es liegt hierin die Ursache, weshalb
die Beobachtung der Molecularrefraction in Zukunft als
eines der aller werthvollsten Hülfsmittel zur Charakteristik
der chemischen Natur der Körper zu betrachten sein wird.

Der Parallelismus, welcher sich für die bis jetzt behandelten gesättigten Verbindungen zwischen der Refractionsconstitution und der Volumconstitution ergeben hat, erstreckt sich jedoch, wie sich ergeben wird, nicht auf die ungesättigten Verbindungen. Bei diesen ändert sich die Refractionsconstitution in anderer Weise, als die Volumconstitution.

§ 18. Bisher hat man nur versucht, aus den Differenzen empirische Werthe für die Molecularrefraction der Elementaratome abzuleiten, aus deren Summation sich die Molecularrefraction der Verbindungen berechnen lässt. Man ist dadurch für die einzelnen Elementaratome zu ganz irrigen Bestimmungen gelangt, deren Unrichtigkeit nur dadurch

sehr Ester

und enau hsen

die

2,16. 2,26. 27,92 2,33.

35,46 2,36. 43,04 2,39. ,43. mit

Aledes ole-

,27. 5,48 2,32. 2,91

die

2,35. 39. 42. 43.

ons-Die

einy

zwe

Sei

tion

2. M

5.

At

W

Ste

sp:

do

en

es

de

verhült wird, dass die Fehler in der Bestimmung des Einflusses des Einen Elementaratoms durch die Fehler in der Bestimmung des Einflusses der anderen Elementaratome bei der Summation mehr oder weniger ausgeglichen werden. Dass dies nicht streng gelingen kann, habe ich schon im § 6 hervorgehoben. Mit jeder neu untersuchten Gruppe wird man wieder neue Mittelzahlen suchen müssen, und irgend ein Zusammenhang dieser Zahlen ergibt sich nicht. Ueberdies trägt man dem Wachsen des Refractionsmaasses mit dem Atomgewicht keine Rechnung.

Wie überaus schön und einfach erscheint dagegen die wirkliche Refractionsconstitution. Die einwerthig verketteten Elementaratome des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs haben Eine Refractionsstere; das zweiwerthig verkettete Sauerstoffatom hat zwei Refractionssteren. Die Stere selbst ist in allen Gruppen = 2,3 bis 2,4; nimmt mit dem Atomgewicht regelmässig zu und ist nur für die vier Anfangsglieder Ameisensäure, Methyl- und Aethylalkohol und Aethylaldehyd um wenig kleiner als 2,3, und nur für die zwei höchsten Säuren, die drei höchsten Ester, den höchsten Alkohol und die zwei höchsten Aldehyde, welche beobachtet sind, sehr wenig grösser als 2,4.

Wie viel natürlicher muss es auch von vornherein erscheinen, dass die verbundenen Elemente sich in ihren Wirkungen auf das Licht gegenseitig abgleichen und accommodiren, als an der unnatürlichen Idee von Elementen festzuhalten, welche ganz unbeeinflusst von allen mit ihnen verbundenen Elementen in absoluter Starrheit beharren und stets den nämlichen Einfluss auf die verschiedensten Verbindungen üben sollen.

§ 19. Ehe ich zur Betrachtung der ungesättigten Verbindungen übergehe, will ich die Refractionsconstitution aller von Brühl nach seinen und Landolt's Beobachtungen mitgetheilten, aber hier noch nicht in Betracht gezogenen gesättigten Verbindungen angeben, indem ich jedoch von den Halogenverbindungen, die eine besondere Untersuchung erfordern, vorerst absehe. Es entsprechen alle gesättigten Verbindungen der nämlichen theoretischen Auffassung: alle

einwerthig verknüpften C, H und O haben Eine Stere, das zweiwerthig gebundene O hat zwei Steren.

Ein-

der

bei den.

im

appe

und icht,

sses

die

eten

des

thig

Die

mit

An-

und

die

sten

htet

er-

com-

fest-

ver-

und Ver-

Ver-

aller

mit-

den er-

gten

Hierher gehört zunächst ein Kohlenwasserstoff; das Hexan. Seine Refractionsconstitution ist gegeben als:

1. Mr. Hexan =  $C_a^6 H_{14}^{14} = 47,49$  Br. =  $20 \times 2,38$ .

Ferner gehören hierher einige Aetherarten, deren Refractionsconstitution sich ebenfalls unmittelbar ergibt als:

2. Mr. Methylal = Methylendimethyläther =  $|C_9|^8H_6|^8O_2|^2 = 30,46$  Br. =  $13 \times 2,34$ .

3. " Aethyläther  $= C_4^{4}H_{10}^{10}O_1^{1} = 35,53 \text{ L.}$  $= 15 \times 2,37.$ 

4. ,, Propyläthyläther =  $C_5^5H_{19}^{12}O_1^{1} = 42,86$  Br. =  $18 \times 2,38$ .

5. "Acetal = Aethylidendiäthyläther =  $C_6^6H_{14}^{14}O_3^2 = 52,82$  Br. =  $22 \times 2.41$ .

Auch bei diesen Aethern wächst die Stere mit dem Atomgewicht und entspricht ausnahmslos dem normalen Werthe 2,3 bis 2,4. Jedem Elementaratom entspricht eine Stere.

§ 20. Es sind ferner noch einige Ester beobachtet.

a) Dem kohlensauren Aethyl =  $C_1^{\ 1}O_1^{\ 2}(O_1^{\ 1}C_2^{\ 2}H_5^{\ 5})_3$  entspricht ein doppelt gebundenes O als  $O_1^{\ 2}$ ; es ist daher:

6. Mr. Aethylcarbonat =  $C_5{}^5H_{10}{}^{10}O_3{}^4 = 45,41$  Br. = 19 × 2,39.

b) Dem Aethyloxalat =  $\frac{C_1 \cdot O_1 \cdot C_2 \cdot O_1 \cdot C_2 \cdot H_5 \cdot 5}{C_1 \cdot O_1 \cdot C_2 \cdot H_3 \cdot 5}$  entsprechen zwei doppelt gebundene O als  $O_1$ <sup>2</sup>; es ist daher:

7. Mr. Aethyloxalat =  $C_6^6H_{10}^{10}O_4^6 = 54,00$  Br. =  $22 \times 2,45$ .

c) Dem Acetessigester =

entsprechen ebenfalls zwei doppelt gebundene O als O<sub>1</sub><sup>2</sup>, und es ist daher:

8. Mr. Acetessigester =  $C_6^6H_{10}^{10}O_3^5 = 51,62$  Br. =  $21 \times 2,46$ .

d) Dem dreibasischen citronensauren Aethyl =

$$\mathbf{C_{3}{}^{3}\mathbf{H_{4}}^{4}(O_{1}{}^{1}\mathbf{H_{1}}{}^{1})} \begin{cases} \mathbf{C_{1}^{1}O_{9}{}^{3} \cdot \mathbf{C_{2}}{}^{2}\mathbf{H_{5}}{}^{5}} \\ \mathbf{C_{1}^{1}O_{9}{}^{3} \cdot \mathbf{C_{2}}{}^{2}\mathbf{H_{5}}{}^{6}} \\ \mathbf{C_{1}^{1}O_{9}{}^{3} \cdot \mathbf{C_{2}}{}^{2}\mathbf{H_{5}}{}^{5}} \end{cases}$$

entsprechen drei doppelt gebundene O als O<sub>1</sub><sup>3</sup>, und es ist daher:

9. Mr. Triathylcitrat =  $C_{12}^{19}H_{20}^{20}O_{7}^{10}$  = 105,09 Br. =  $42 \times 2,50$ .

Aun. d. Phys. u. Chem. N. F. XV.

e) Wird auch das H in OH des Aethylcitrats durch Aethyl ersetzt, so entsteht das Teträthylcitrat, mit der Refractionsconstitution:

\$ 1

Nu

( N

M

do

cu

flu

Sä

die

de

M

F

ve M

W

ei

sp

re

de

1.

2.

3.

4.

5.

10. Mr. Teträthyleitrat =  $C_{14}^{14}H_{24}^{24}O_{7}^{10} = 119,97$  Br. =  $48 \times 2,50$ .

Es befolgen, wie man sieht, auch die zwei- und dreibasischen Säuren und ihre Ester ganz das nämliche Gesetz. Auch bei obigen Estern ist das Wachsen der Stere sehr normal, und sie geht bei den Citraten von sehr hohem Atomgewicht bis zu 2,50.

§ 21. Es sind ferner noch beobachtets

a) die Gährungsmilchsäure oder Oxypropionsäure: =  $C_1^{1}H_3^{3} \cdot C_1^{1}H_1^{1}O_1^{1}H_1^{1} \cdot C_1^{1}O_2^{3}H_1^{1}$ ,

deren Refractionsconstitution also gegeben ist durch:

11. Mr. Gährungsmilchsäure =  $C_8$   $^{8}H_6$   $^{6}O_3$   $^{4}$  = 31,18 L. = 13 × 2,40.

b) das Essigsäureanhydrid = C<sub>1</sub> <sup>1</sup>H<sub>3</sub> <sup>3</sup>C<sub>1</sub> <sup>1</sup>O<sub>1</sub> <sup>2</sup>··O<sub>1</sub> <sup>1</sup>··C<sub>1</sub> <sup>1</sup>O<sub>1</sub> <sup>2</sup>··C<sub>1</sub> <sup>1</sup>H<sub>3</sub> <sup>3</sup>,

dessen Refractionsconstitution demnach ist:

12. Essigsäureanhydrid =  $C_4^4H_6^6O_3^5 = 35,82$  L. =  $15 \times 2,39$ .

c) das Glycerin =  $C_3{}^9H_5{}^5(O_1{}^1H_1{}^1)_3$ , dessen Refractions-constitution demnach einfach sich ergibt als:

13. Mr. Clycerin =  $C_a^3H_a^8O_a^8 = 33,70$  L. =  $14 \times 2,41$ .

Alle bis jetzt auf ihre Lichtbrechung in vergleichbarer Weise untersuchten Substanzen befolgen, wie man sieht, auf das genaueste das mitgetheilte überaus einfache Gesetz.

Nur für das Wasser würde sich eine sehr anomal niedrige Stere ergeben, und ich muss daher auf die Molecularrefraction des Wassers an anderer Stelle zurückkommen.

## II. Ungesättigte Verbindungen der Fettreihe.

§ 22. In dem einwerthigen Allyl =  $C_3H_5$  nimmt man ein Paar doppelt verketteter Kohlenstoffatome an. Man erhält über die Refractionsconstitution des Allyls Aufschluss durch den Vergleich seiner Verbindungen mit den entsprechenden Aethyl- und Propylverbindungen.

Völlig gleiches Refractionsmaass haben der Aethylalkohol und der Allylalkohol. Für die Alkohole ergab sich § 9 bis § 12, dass in denselben Mr.  $CH_2 = Mr$ .  $OH_2 = 3$  Steren. Nun ist:

lurch Re-

50.

dreiesetz.

sehr tom-

ions-

barer

, auf

nied-

eular-

e.

man n er-

hluss

spre-

kohol

9 bis

-11

$$\begin{cases} \text{Mr. Aethylalkohol} &= C_2{}^2\text{H}_4{}^4 \cdot \text{O}_1{}^1\text{H}_2{}^2 &= 20{,}31 \text{ L.} &= 3 \times 6{,}77 = \\ & 9 \times 2{,}26. \\ & \text{Mallylalkohol} &= C_2\text{H}_2{\cdot}\text{C}_1{}^1\text{H}_2{}^2 \cdot \text{O}_1{}^1\text{H}_2{}^2 &= 27{,}09 \text{ Br.} = 4 \times 6{,}77 = \\ & 12 \times 2{,}26. \end{cases}$$

Der Allylalkohol hat eine Mr. =  $4 \times 6,77$ , d. i. viermal der Einfluss von Mr. CH<sub>3</sub> = Mr. OH<sub>2</sub>; der Aethylalkohol hat eine  $Mr. = 3 \times 6.77 = dreimal Mr. CH<sub>2</sub> = Mr. OH<sub>2</sub>. Es geht hier$ aus hervor, dass die Gruppe C2H2 des Allylalkohols mit zwei doppelt verketteten Kohlenstoffatomen die nämliche Molecularrefraction hat, wie C2H4 des Aethylalkohols. Der Einfluss des durch die Doppelbindung der Kohlenstoffatome zur Sättigung entbehrlich gewordenen Wasserstoffs wird durch die erhöhte Molecularrefraction der Kohlenstoffatome selbst, der Sterenzahl nach, vollkommen ersetzt. Es ist also die Molecularrefraction der Gruppe C2H2 gegeben durch die Formel Mr. C<sub>2</sub><sup>4</sup>H<sub>2</sub><sup>2</sup> = Mr. C<sub>2</sub><sup>2</sup>H<sub>4</sub><sup>4</sup>; die beiden doppelt verketteten Kohlenstoffatome des Allyls haben die Mr. C,4, das heisst, die doppelte von derjenigen, welche den einfach verketteten Kohlenstoffatomen eigen ist.

Dem Allyl =  $C_2^4H_3^3$ .  $C_1^1H_2^2 = C_3^5H_5^6 = 10$  Steren, entspricht demnach der Sterenzahl nach die nämliche Molecularrefraction, wie dem Propyl =  $C_3$  H<sub>7</sub> = 10 Steren.

Es bestätigt sich dies sofort, wenn man die entsprechenden Propyl- und Allylverbindungen vergleicht. Man hat:

<sup>=</sup>  $C_3$   $^3H_7$   $^7Cl_1$   $^4$  = 33,36 Br. = 14 × 2,38.

<sup>4.</sup> Mr. Propylchlorid =  $C_3 {}^5H_7 {}^7Cl_1 {}^4$  = 33,36 Br. = 14 × 2,98. , Allylchlorid =  $C_3 {}^5H_5 {}^5Cl_1 {}^4$  = 32,63 Br. = 14 × 2,33.

 $<sup>5. \</sup>begin{cases} \text{Mr. Propyläthyläther} = C_8^8 H_7^{7}. O_1^{1}. C_2^{9} H_5^{5} = 42,86 \text{ Br.} = 18 \times 2,88. \\ \vdots, & \text{Allyläthyläther} = C_3^6 H_5^{5}. O_1^{1}. C_2^{9} H_5^{5} = 42,20 \text{ Br.} = 18 \times 2,34. \end{cases}$ 

6. 
$$\begin{cases} Mr. \ Propylacetat \\ = C_8^3 H_7^7 O_1^{-1} \cdot C_1^{-1} O_1^{-2} \cdot C_1^{-1} H_8^{-3} = 48,11 \ Br. = 18 \times 2,40. \\ = C_8^5 H_5^{-5} O_1^{-1} \cdot C_1^{-1} O_1^{-2} \cdot C_1^{-1} H_8^{-3} = 42,21 \ Br. = 18 \times 2,34. \end{cases}$$

1. 1

3.

mi

py

ca

11

R

gl

e

C

E

Stets liegen sich die Molecularrefractionen jeden Paares sehr nahe; sie unterscheiden sich nicht mehr, als sich die Molecularrefractionen isomerer Substanzen von einander unterscheiden. Das Refractionsmaass der Propylverbindung ist stets etwas grösser; aber in der nämlichen Verbindung haben wir für Propyl und Allyl den gleichen Einfluss von 10 Steren auf die Molecularrefraction anzuerkennen, indem wir die bisher stets bewährte Schlussweise anwenden: Wenn zweierlei Elemente oder Gruppen in verschiedenen sich entsprechenden Verbindungen stets sehr nahe den gleichen Einfluss auf die Molecularrefraction ausüben, so kommen diesen Elementen oder Gruppen in der nämlichen Verbindung gleiche Einflüsse zu. Es ist dies eine Consequenz aus dem bis jetzt allgemein bewährten, und in den Paragraphen 7 bis 12 auch für die Molecularrefraction bewiesenen Sterengesetz.

§ 23. Es ist bemerkenswerth, dass das Refractionsmaass der Allylverbindungen stets demjenigen entsprechender Verbindungen von gleichem Wasserstoffgehalt sehr nahe liegt. So hat man:

$$\begin{cases} \text{Mr. Allylaldehyd} &= C_3{}^5H_4{}^4O_1{}^2 &= 25,31 \text{ Br.} = 11 \times 2,30. \\ \text{(Acrolĕin)} &, \text{ Aethylaldehyd} &= C_2{}^2H_4{}^4O_1{}^3 &= 18,18 \text{ L.} = 8 \times 2,27. \\ 2. \begin{cases} \text{Mr. Allylalkohol} &= C_3{}^6H_6{}^6O_1{}^1 &= 27,09 \text{ Br.} = 12 \times 2,26. \\ \text{m. Aethylalkohol} &= C_3{}^6H_6{}^6O_1{}^1 &= 20,31 \text{ L.} = 9 \times 2,26. \\ \text{m. Methacrylsäure} &= C_4{}^6H_6{}^4O_2{}^3 &= 35,07 \text{ Br.} = 15 \times 2,34. \\ \text{m. Allyläthyläther} &= C_3{}^3H_0{}^{6}O_2{}^3 &= 28,01 \text{ L.} = 12 \times 2,33. \\ \text{Mr. Allyläthyläther} &= C_5{}^{7}H_6{}^{10}O_1{}^1 &= 42,20 \text{ Br.} = 18 \times 2,34. \\ \text{m. Allylacetat} &= C_4{}^6H_0{}^{10}O_1{}^1 &= 35,53 \text{ L.} = 12 \times 2,37. \\ \text{Mr. Allylacetat} &= C_5{}^7H_8{}^6O_2{}^3 &= 42,21 \text{ Br.} = 18 \times 2,34. \\ \text{m. Aethylacetat} &= C_4{}^4H_0{}^{10}O_1{}^1 &= 35,46 \text{ L.} = 15 \times 2,36. \end{cases}$$

§ 24. Kannonikow hat neuestens l. c. noch einige höhere Allylalkohole untersucht, deren Refractionsconstitution sich hiernach unmittelbar völlig normal ergibt, und zwar: Br. = 2,40. Br. = 2,34. ares dienter-

aben

Ste-

die

erlei

hen-

auf

men-Ein-

jetzt

auch

aass Ver-

iegt.

30.

27.

26.

,26. 34.

33.

34.

37.

34.

36.

nige

tion

r:

1.	Mr.	Allyldimethylcarbinol	$= C_6^6 H_{12}^{12} O_1^{1} =$	49,84	Kan-
		Stores Lancies	nonikow =		
2.	99	Allyldiäthylcarbinol	$= C_8^{10} H_{16}^{16} O_1^{1} =$		
			nonikow =	27 ×	2,39.
3.	29	Allylmethylpropylcarbinol	$= C_8^{10}H_{16}^{16}O_1^{1} =$	65,10	Kan-
			nonikow =	27 ×	2,41.
4.	22	Allyldipropylcarbinol	$= C_{10}^{19} H_{20}^{90} O_{1}^{1} =$	79,64	Kan-
40			nonikow =	33 ×	2,41.

Hier ist wieder das Wachsen des Refractionsmaasses mit dem Atomgewicht vom Allylalkohol bis zum Allyldipropylcarbinol sehr klar vor Augen gelegt.

Diese Auffassung wird noch bestätigt durch den nahen Isosterismus von Allylmethylpropylcarbinol mit Methylhexylcarbinol; man hat:

Mr. Methylhexylcarbinol = 
$$C_8^6 H_{18}^{18} O_1^{1}$$
 = 65,57 Br. = 27  $\times$  2,43 , Allylmethylpropylcarbinol =  $C_8^{10} H_{18}^{16} O_1^{1}$  = 65,10 Kannonikow = 27×2,41.

Ebenso ergibt sich auch die nahe Uebereinstimmung des Refractionsmaasses mit der entsprechenden Verbindung von gleichem Wasserstoffgehalt aus:

$$\begin{cases} \text{Mr. Allyldimethylcarbinol} = C_6{}^8\text{H}_{12}{}^{13}\text{O}_1{}^1 = 49,84 \text{ Kannonikow} \\ = 21 \times 2,87 \\ \text{m. Isoamylalkohol} = C_5{}^5\text{H}_{12}{}^{12}\text{O}_1{}^1 = 43,04\text{i.M.} = 18 \times 2,89. \end{cases}$$

§ 25. Für das Amylen = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, welches ebenfalls zwei doppelt verkettete Kohlenstoffatome als C<sub>2</sub><sup>4</sup> enthält, ergibt sich hiernach sofort die Refractionsconstitution:

Mr. Amylen = 
$$C_5^7 H_{10}^{10} = 39,29$$
 Br. = 17 × 2,31.

Es ist nun sehr merkwürdig, dass das Diallyl =  $\mathrm{C_6H_{10}}$ , welches zwei Paare doppelt gebundener Kohlenstoffatome enthält, und dessen Refractionsconstitution hiernach durch  $\mathrm{C_6^{10}H_{10}^{10}}$  gegeben sein muss, in der That wieder das nämliche Refractionsmaass hat, wie das Amylen von gleichem Wasserstoffgehalt; denn man hat:

Mr. Diallyl = 
$$C_a^{10}H_{10}^{10} = 45,99$$
 Br. =  $20 \times 2,30$ .

Dagegen hat das Valerylen =  $C_5H_8$  mit ebenfalls zwei Paaren doppelt verketteter Kohlenstoffatome, seines geringeren

Wasserstoffgehaltes wegen, eine im Vergleich zum Amylen abermals etwas erniedrigte Stere:

ren seit

wie

COL

sät

sto

zui

das

SOT

tio

K

sie

tio

tis

gs

Is

di

re

W

$$\begin{cases} \text{Mr. Amylen} &= C_5{}^7H_{10}{}^{10} = 39,\!29 \text{ Br.} = 17 \times 2,\!31. \\ \text{"Valerylen} &= C_5{}^9H_8{}^8 &= 38,\!65 \text{ Br.} = 17 \times 2,\!24. \end{cases}$$

Die Sterenzahl dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist gleich der Sterenzahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe von gleichem Kohlenstoffgehalt.

§ 26. Die Richtigkeit der gegebenen Auffassung der Molecularrefraction des Allyls und Diallyls wird sofort noch weiter dadurch verbürgt, dass sich nach derselben die von Kannonikow untersuchte und l. c. mitgetheilte Molecularrefraction mehrerer Diallylcarbinole vollkommen normal erklärt. Ihre Refractionsconstitution ergibt sich in der That unmittelbar als:

Auch hier zeigt sich wieder die normale Erniedrigung der Stere, indem C an die Stelle von H<sub>2</sub> tritt, aus den Relationen:

```
 \begin{array}{lll} \text{Mr. Allyldiathylcarbinol} &= C_8^{10} H_{16}^{\phantom{16}} ^{\phantom{16}} O_1^{\phantom{1}1} &= 64,62\, \text{Kann.} = 27 \times 2,39. \\ \text{m. Diallylmethylcarbinol} &= C_8^{\phantom{12}} H_{14}^{\phantom{14}} ^{\phantom{14}} O_1^{\phantom{1}1} &= 63,82 & , & = 27 \times 2,36. \\ \text{Mr. Allyldipropylcarbinol} &= C_{10}^{\phantom{12}} H_{20}^{\phantom{12}} ^{\phantom{12}} O_1^{\phantom{1}1} &= 79,64\, \text{Kann.} = 33 \times 2,41. \\ \text{m. Diallylpropylcarbinol} &= C_{10}^{\phantom{12}} H_{18}^{\phantom{14}} ^{\phantom{14}} O_1^{\phantom{1}1} &= 78,74 & , & = 33 \times 2,39. \\ \end{array}
```

Ebenso ergibt sich wieder die nahe Uebereinstimmung der Stere oder des Refractionsmaasses bei gleichem Wasserstoffgehalt aus der Relation:

$$3. \begin{cases} \text{Mr. Allyldimethylcarbinol} = C_6^{\,\, 8} H_{12}^{\,\, 12} O_1^{\,\, 1} = 49,84 \, \text{Kann.} = 21 \times 2,37. \\ \text{, Diallylcarbinol} = C_7^{\,\, 11} H_{12}^{\,\, 12} O_1^{\,\, 1} = 56,60 \quad , \qquad = 24 \times 2,36. \end{cases}$$

Dass der Hinzutritt von CH<sub>2</sub> die Stere um etwa ebensoviel erhöht, als eine Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome sie erniedrigt, ergibt sich aus der Gleichheit der Steren des Paares:

$$\begin{array}{lll} \text{4.} \left\{ \begin{matrix} \text{Mr. Allyldiäthylcarbinol} & = C_{9}^{10} \text{H}_{16}^{-16} \text{O}_{1}^{-1} & = 64,62 \, \text{Kann.} = 26 \times 2,39. \\ \text{,} & \text{Diallylpropylcarbinol} & = C_{10}^{14} \text{H}_{18}^{-18} \text{O}_{1}^{-1} = 78,74 & ,, & = 33 \times 2,39. \end{matrix} \right. \\ \end{array}$$

Alle diese Gesetzmässigkeit aber, welche ohne das Sterengesetz gar nicht erkannt werden können, bestätigen ihrerseits das Sterengesetz selbst.

§ 27. Bei den ungesättigten Verbindungen stimmen, wie man sieht, die Volumconstitution und die Refractionsconstitution nicht mehr überein, während dies bei den gesättigten Verbindungen ausnahmslos der Fall ist.

Die einwerthig verbundenen Elementaratome des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs tragen eine Stere sowohl zur Volumconstitution als zur Refractionsconstitution bei; das zweiwerthig verbundene Sauerstoffatom trägt zwei Steren sowohl zur Volumconstitution als zur Refractionsconstitution bei.

Aber die Volumconstitution zweier doppelt verbundener Kohlenstoffatome ist ausgedrückt durch die Formel C<sub>2</sub><sup>3</sup>, d. h., sie haben drei Steren Raumerfüllung; die Refractionsconstition derselben ist dagegen ausgedrückt durch die Formel C<sub>2</sub><sup>4</sup>, d. h. sie üben einen Einfluss von vier Refractionssteren.

## III. Aromatische Verbindungen.

§ 28. Ich gehe nun über zur Betrachtung der aromatischen Verbindungen, bei welchen sich ganz andere Beziehungen herausstellen. Hier ergeben sich nun zunächst ganz unzweifelhaft die folgenden Thatsachen.

Das Benzol selbst ist isorefractär mit Propyläthyläther, Isoamylalkohol, Isovaleriansäure u. s. w., und hat daher wie die letzteren 18 Steren. Man hat:

	Mr.	Benzol	=	$C_aH_a$	==	42,16	Br.	=	18 ×	2,84.	
	1,,	Propyläthyläther	=	C, 5H, 12O, 1	=	42,86	Br.	=	18 ×	2,38.	
1.	,,,	Isoamylalkohol	200	C, 5H, 12 O, 1	=	43,04	i.M.	=	18 ×	2,39.	
1.	) ,,	Isovaleriansaure	=	C5 H10 10O 8	=	43,16	L.	=	18 ×	2,40.	
	22	Methylbutyrat	=	C, 5H10 10O, 8	=	43,11	L.	=	18 ×	2,40.	
		Propylacetat .	=	C. 5H., 100, 8	200	43.11	Br.	800	18 ×	2,40.	

§ 29. Das Toluol = Methylbenzol =  $C_6H_5$ .  $CH_3$  ist isorefractär mit Aethylbutyrat, Methylisovalerianat, Isoamylformiat, Isocapronsäure und Acetessigester und hat daher wie die genannten Verbindungen 21 Steren. Man hat:

nylen

was-Koht.

noch von ularl er-That

<2,36. <2,36. <2,39. gung Re-

(2,39. (2,36. (2,41. (2,39.

oung sser-

2,37. 2,36. ben-

des

2,39. 2,39

Ste	Mr.	Toluola falana	C, H		C, H	, 3 =	50,06	Br.	= 21	× 2,	38.
	17.00	Aethylbutyrat		H,2	12O2	8 =	50,32	L,	= 21	× 2,	38.
2.	,,	Methylisovalerianat				=	50,67	L.	= 21	× 2,	41.
4.		Isoamylformiat				=	51,06	L.	= 21	× 2,	43.
	25:	Isocapronsaure			1.01	=	50,56	L,	=21	× 2,	41.
		Acetessigester	C, 6]	H,0	10Og	5 =	51,62	Br.	=21	× 2,	46.

Di C<sub>6</sub>

es

Zu

tu

di

d

Da nun dem Toluol 21 Steren, dem Methyl im Toluol aber 4 Steren zukommen, so ergibt sich, dass dem Phenyl, =  $C_8H_8$ , noch 17 Steren entsprechen. Dem Benzol, =  $C_8H_8$ , entsprechen 18 Steren. Das eine Atom Wasserstoff übt also den Einfluss Einer Stere aus; und da man genügende Gründe hat, die Wasserstoffatome des Benzols alle für gleichwerthig anzuerkennen, so haben also die 6 Atome Wasserstoff des Benzols, wie bisher überall, 6 Steren Einfluss, und von den 18 Steren des Benzols bleiben für die 6 Kohlenstoffatome noch 12 Steren übrig.

Für das Benzol und Toluol aber ergibt sich die Refractionsconstitution:

Mr. Benzol = 
$$C_8^{12}H_8^6$$
 = 42,16 Br. = 18 × 2,84.  
" Toluol =  $C_8^{12}H_5^6$ .  $C_1^{11}H_3^{3} = C_7^{18}H_8^6 = 50,06$  Br. = 21 × 2,38.

Wieder liegt hier das Wachsen der Stere mit dem Atomgewicht klar vor Augen.

Mit dieser Auffassung stimmen nun alle bis jetzt beobachteten Akömmlinge des Benzols vollkommen überein.

§ 30. Das Mesitylen wird betrachtet als Trimethylbenzol, =  $C_6H_3(CH_3)_3$ , und seine Refractionsconstitution muss daher gegeben sein durch die Formel  $C_6^{12}H_3^{3}$ .  $C_3^{3}H_9^{6} = C_9^{15}H_{12}^{12} = 27$  Steren. Die Beobachtung entspricht dem vollkommen, denn es ist genau isoster mit dem Methylhexylcarbinol und dem Allylpropylmethylcarbinol. Man hat:

Auch vom Toluol zum Mesitylen wächst die Stere wieder normal.

38.

41.

43.

41.

46.

oluol

enyl.

6H6,

übt

ende

eich-

sser-

und

toff-

Benenyl

en.

Re-

2,34.

2,38. dem

eob-

thyl-

nuss

H'8

dem exyl-

2,44.

2,43.

2,41.

wie-

§ 31. Das Phenol =  $C_6H_5$ . OH ist isoster mit Aethylcarbonat, und es müssen ihm daher 19 Steren entsprechen. Dies ist nach der normalen Refractionsconstitution =  $C_6^{12}H_5^{5}$ .  $O_1^{12}H_1^{1} = 19$  Steren unmittelbar vorauszusehen. In der That hat man:

4.  $\begin{cases} Mr. \ Phenol \\ , \ Aethylcarbonat \\ \end{cases} = \frac{C_6^{12}H_6^{6}O_1^{1}}{C_8^{4}} = 45{,}71 \ L. = 19 \times 2{,}41. \\ = C_5^{5}H_{10}^{10}O_8^{4} = 45{,}41 \ Br. = 19 \times 2{,}39. \end{cases}$ 

§ 32. Das Bittermandelöl ist isoster mit dem Acetessigester und allen den Verbindungen, welche mit dem Toluol isoster sind (§ 29); es müssen ihm daher 21 Steren zukommen. Dies entspricht vollkommen seiner chemischen Constitutionsformel und der zugehörigen Refractionsconstitution =  $C_6^{12}H_5^{5}\cdot C_1^{10}O_1^{2}H_1^{1} = C_7^{13}H_6^{6}O_1^{2} = 21$  Steren. In der That ist:

§ 33. Der Benzylalkohol =  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  muss die Refractionsconstitution haben  $C_1^{\ 1}H_3^{\ 3} \cdot C_6^{\ 12}H_4^{\ 4} \cdot O_1^{\ 1}H_1^{\ 1}$  =  $C_7^{\ 13}H_8^{\ 8}O_1^1$  = 22 Steren. Es wird dies bestätigt durch seinen Isosterismus mit Acetal und Aethyloxalat. Man hat:

6.  $\begin{cases} \mathbf{Mr. \ Benzlyalkohol} = \mathbf{C_7^{18}H_8^{8}O_1^{1}} = 53,16\ \mathbf{Br.} = 22\times2,42. \\ \mathbf{Mcetat} = \mathbf{C_6^{6}H_{14}^{14}O_3^{2}} = 52,82\ \mathbf{Br.} = 22\times2,41. \\ \mathbf{Mcethyloxalat} = \mathbf{C_6^{6}H_{10}^{10}O_4^{6}} = 54,00\ \mathbf{Br.} = 22\times2,45. \end{cases}$ 

§ 34. Das benzoësaure Methyl =  $C_6H_5$ .  $CO_2CH_3$  muss die Constitution haben =  $C_6^{12}H_5^{5}$ .  $C_1^{1}O_2^{3}$ .  $C_1^{1}H_3^{3}$  = 25 Steren; das benzoësaure Aethyl die Constitution =  $C_6^{12}H_8^{5}$ .  $C_1^{1}O_2^{3}$ .  $C_2^{2}H_5^{5}$  = 28 Steren. Die Beobachtung entspricht dem vollkommen; denn es ist:

7. Mr. Benzoësaures Methyl =  $C_8^{14}H_8^8O_2^3$  = 61,30 L. = 25 × 2,45. Benzoësaures Aethyl =  $C_9^{15}H_{10}^{16}O_2^3$  = 68,82 L. = 28 × 2,46.

§ 35. Der Phenylpropylalkohol =  $C_8H_4$ .  $C_3H_7$ . OH muss die Constitution haben =  $C_8^{12}H_4^{\ 4}$ .  $C_3^{\ 3}H_7^{\ 7}$ .  $O_1^{\ 1}H_1^{\ 1}=C_9^{\ 15}H_{12}^{\ 12}O_1^{\ 1}$  = 28 Steren. In der That ist er mit dem eben betrachteten benzoësauren Aethyl vollkommen isoster, und man hat: 8. Mr. Phenylpropylalkohol =  $C_9^{\ 15}H_{12}^{\ 12}O_1^{\ 1}=68,79$  Br. =  $28\times2,45$ .

§ 36. Die salicylige Säure, das Oxybenzylaldehyd, hat nach ihrer chemischen Constitution die Refractionsconstitu-

tion =  $O_1^1H_1^1$ .  $C_6^{12}H_4^4$ .  $C_1^1O_1^2H_1^1 = C_7^{13}H_6^6O_2^3 = 22$  Steren. In der That ist sie der Beobachtung zufolge mit Aethyloxalat isoster, und man hat:

bu

rei

Ve

ist

lu

ül

re

81

M

fi

E

d

9. \ Mr. Salicylige Säure  $= C_7^{13}H_6^6O_2^{3} = 5453 L. = 22 \times 2,48.$  $= C_6^6H_{12}^{12}O_4^6 = 54,00 Br. = 22 \times 2,48.$ 

§ 37. Die Salicylsäure = Oxybenzoësäure hat die chemische und folglich auch Refractionsconstitution:

 $C_6^{\ 12} H_4^{\ 4} {<}_{O_1^{\ 1} H_1^{\ 1}}^{C_1^{\ 1} O_2^{\ 2} H_1^{\ 1}} = C_7^{\ 13} H_6^{\ 6} O_3^{\ 4} = 23 \ \ Steren.$ 

Der Methylsalicylsäure, welche Landolt beobachtet hat, kommt daher die Formel  $C_8^{14}H_8^{8}O_3^{4}=26$  Steren zu. Dem entspricht auch die Beobachtung:

10. Mr. Methylsalicylsäure =  $C_8^{14}H_8^8O_3^4 = 64,59 L$ . =  $26 \times 2,48$ .

§ 38. Die Hydrozimmtsäure oder Phenylpropionsäure hat die chemische und Refractionsconstitution:

C6 12H5 . C2 H4 . C1 O2 H11.

Ihrem Aethyläther kommt daher die Constitution zu:  $C_{8}^{12}H_{8}^{5}$ .  $C_{2}^{2}H_{4}^{4}$ .  $C_{1}^{1}O_{2}^{3}$ .  $C_{2}^{2}H_{5}^{5} = C_{11}^{17}H_{14}^{14}O_{2}^{3} = 34$  Steren.

Brühl's Beobachtung stimmt damit überein, und man hat: 11. Mr. Hydrozimmtsäureester =  $C_{11}^{17}H_{14}^{14}O_2^{3} = 83,32$  Br. =  $34 \times 2,45$ .

§ 39. Für das Cymol aus Campher hat Kannonikow die Molecularrefraction bestimmt = 72,0. Sie entspricht der für das Cymol angenommenen Constitutionsformel =  $C_6^{12}H_4^{5}$ .  $C_4^{4}H_{10}^{10} = C_{10}^{16}H_{14}^{14} = 30$  Steren; und man hat: 12. Mr. Cymol =  $C_{10}^{16}H_{14}^{14} = 72,0$  Kannonikow =  $30 \times 2,40$ .

§ 40. Im Vorstehenden habe ich alle, nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen der aromatischen Reihe, welche Brühl l. c. nach seinen und Landolt's Beobachtungen zusammengestellt hat, und ebenso die Kannonikow'schen Beobachtungen geprüft; sie führen alle zu dem nämlichen Resultate, dass der Kohlenstoff im Phenyl =  $C_6H_5$  einen doppelt so grossen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt als in den gesättigten Verbindungen. Da sich die erwähnten aromatischen Verbindungen alle mit solchen der Fettreihe von gleicher Sterenzahl auch vollkommen isorefractär erweisen, so ist diese Vergrösserung des Einflusses des Kohlenstoffs hier nicht mit einer Abnahme des Refractionsmaasses ver-

bunden, wie sich eine solche für die Verbindungen der Fettreihe mit doppelten Kohlenstoffbindungen ergeben hat. Die Verkettung der Kohlenstoffatome der aromatischen Reihe ist offenbar von ganz anderer Art.

teren.

ethyl-

,48.

,46.

che-

hat.

Dem

2,48.

säure

eren.

hat:

×2,45.

kow

richt

rmel

hat:

stoff, der

und

enso

hren

toff

luss

ge-

aro-

isen, toffs

ver-

0.

Auch für die aromatischen Verbindungen stimmen Volumenconstitution und Refractionsconstitution nicht überein. Den sechs Kohlenstoffatomen des Phenyls kommt die Volumenconstitution  $C_6^{\,6}$  zu, d. h. sie tragen 8 Steren zur Raumerfüllung bei. Ihre Refractionsconstitution aber ist =  $C_6^{\,12}$ , d. h. sie tragen 12 Steren zur Molecularrefraction bei.

§ 41. Brühl's Schlussweise: weil die Molecularrefraction für jedes Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome um zwei Einheiten grösser ist als die aus der Summation der Einflüsse der Elementaratome nach seiner Rechnungsmethode sich ergebende, und weil die Molecularrefraction der aromatischen Verbindungen sich um sechs Einheiten grösser ergibt, so müssen demnach im Benzol drei Paare von Kohlenstoffatomen doppelt verkettet sein, was nur mit dem bekannten Kekulé'schen Sechseckschema verträglich sei, ist selbst von seinem Standpunkte aus unstatthaft, denn in den nicht aromatischen Verbindungen werden durch jede solche Doppelbindung zwei Wasserstoffatome ersetzt; wenn der Schluss gerechtfertigt wäre, müssten also in den aromatischen Verbindungen durch drei solche Doppelbindungen sechs Wasserstoffatome ersetzt werden; es sind in denselben aber durch mehrfache Verkettung der Kohlenstoffatome acht Wasserstoffatome entbehrlich gemacht.

In den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe wird durch jede Mehrbindung zweier Kohlenstoffatome die optische Wirkung des verdrängten Wasserstoffs, unter geringer Erniedrigung des Refractionsmaasses, vollständig ersetzt. In den aromatischen Verbindungen wird durch die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome die Wirkung des entbehrlich gewordenen Wasserstoffs nicht vollständig, sondern nur zu drei Viertheilen durch erhöhte Einwirkung des Kohlenstoffs ausgeglichen.

Vollkommen verträglich sind diese optischen Thatsachen

nur mit dem Prismenschema. Nach demselben ist jedes Kohlenstoffatom mit drei benachbarten verkettet; sie verhalten sich alle gleich, und jedes Kohlenstoffatom hat dementsprechend den doppelten Einfluss auf die Molecularrefraction, als ihm in einer gesättigten Verbindung zukommen würde. Je drei in einer Prismenbasis gelegene Kohlenstoffatome üben den Einfluss von 6 Steren auf die Molecularrefraction,

Er

Ma

sto

ha

iı

Auf das Sechseckschema mit drei Doppelbindungen je zweier Kohlenstoffatome sind die wirklichen, oben abgeleiteten Thatsachen gar nicht anwendbar. Da drei Doppelbindungen je zweier Kohlenstoffatome, wie ermittelt, den Einfluss von sechs verdrängten Wasserstoffatomen ersetzen, und die Molecularrefraction der sechs Kohlenstoffatome um 6 Steren erhöhen, so müsste die weitere Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche zur Schliessung der Kette dient, und noch weitere zwei Wasserstoffatome entbehrlich macht, nur den Verlust der Molecularrefraction dieser Wasserstoffatome zur Folge haben, auf die Refraction der Kohlenstoffatome selbst aber ganz ohne Einfluss bleiben, was mit jeder Wahrscheinlichkeit von vornherein in Widerspruch steht und völlig ohne Analogie wäre.

Es sind demnach die Gesetze aller bis jetzt genügend untersuchten physikalischen Eigenschaften: die Wärmetönung bei der Verbrennung (Thomsen), die Volumenconstitution (Schröder), und die Refractionsconstitution (Schröder), nur mit dem Prismenschema, nicht mit dem Kekulé'schen Sechseckschema des Benzols verträglich.

§. 42. Ich ziehe noch die Propargylverbindungen, von welchen Brühl drei untersucht hat, und zwar erst jetzt, nach den aromatischen Verbindungen, in Erwägung, weil sie sich sowohl ihrer Volumconstitution als ihrer Molecularrefraction zufolge den aromatischen Verbindungen in gewisser Beziehung anreihen.

Dem einwerthigen Propargyl =  $C_3H_3$  kommt die Refractionsconstitution =  $C_3^6H_3^3$  zu. Es geht dies aus den nachfolgenden Relationen hervor.

 $\S$  43. Der Propargylalkohol =  $C_3H_4O$  ist isoster mit Propylaldehyd, und es müssen ihm daher, unter einer kleinen Erniedrigung des Refractionsmaasses, 11 Steren entsprechen. Man hat:

$$\begin{array}{lll} \text{1.} & \left\{ \begin{array}{lll} \text{Mr. Propargylalkohol} = C_3{}^6H_3{}^3 \cdot O_1{}^1H_1{}^1 = 24,\!01 \;\; \text{Br.} = 11 \times 2,\!18. \\ \text{,,} & \text{Propylaldehyd} & = C_3{}^3H_6{}^6O_1{}^2 & = 25,\!42 \;\; \text{Br.} = 11 \times 2,\!33. \end{array} \right. \\ \end{array}$$

Sein Refractionsmaass stimmt aber wieder nahe überein mit demjenigen des Methylalkohols von gleichem Wasserstoffgehalt; denn es ist:

$$2. \begin{cases} \text{Mr. Propargylalkohol} = C_3^6 H_4^4 O_1^{-1} = 24,01 \ \text{Br.} = 11 \times 2,18. \\ \text{,, Methylalkohol} = C_1^{-1} H_4^{-4} O_1^{-1} = 12,93 \ \text{L.} = -6 \times 2,16. \end{cases}$$

§ 44. Ebenso sind der Propargyläthyläther und das Propargylacetat isoster unter sich und mit Amylen, und haben demnach 17 Steren; denn man hat:

$$\begin{array}{lll} \text{Mr. Propargyläthyläther} &= C_3\,^6H_3\,^8\cdot O_1^{\ 1\cdot}\cdot C_2\,^2H_3\,^5 = C_3\,^6H_3\,^8O_1^{\ 1} = \\ & 39,50 \ \text{Br.} = 17\times 2,32. \\ \text{y. Propargylacetat} &= C_3\,^6H_3\,^8\cdot O_1^{\ 1\cdot}\cdot C_1\,^1O_1\,^2\cdot C_1\,^1H_3\,^9 = \\ & C_5\,^8H_6\,^6O_3\,^9 = 39,71 \ \text{Br.} = 17\times 2,34. \\ \text{y. Amylen} &= C_5\,^7H_{10}\,^{10} = 39,29 \ \text{Br.} = 17\times 2,31. \end{array}$$

In allen drei Verbindungen erscheint das Propargyl als C<sub>3</sub> <sup>6</sup>H<sub>3</sub> <sup>3</sup>. Es sind darin vier Wasserstoffatome durch Mehrbindung der Kohlenstoffatome untereinander ersetzt, aber in der Molecularrefraction ist nur die Einwirkung von dreien solcher Wasserstoffatome durch erhöhten Einfluss des Kohlenstoffs vertreten, gerade wie in den aromatischen Verbindungen.

§ 45. Das Dipropargyl =  $C_3H_3$ .  $C_3H_3=C_6H_6$ , dem Benzol isomer, hätte hiernach die Molecularrefraction  $C_6^{13}H_6^{6}$ , also der Sterenzahl nach ganz die nämliche, welche dem Benzol thatsächlich entspricht.

Isomere Körper haben aber nach dem Vorausgehenden allgemein eine Molecularrefraction, welche durch die gleiche Sterenzahl gemessen wird, wenn auch das Refractionsmaass, und folglich auch die Molecularrefraction selbst durch kleine Verschiedenheiten charakterisirt ist.

Es kann diese Consequenz aus der abgeleiteten Refractionsconstitution des Propargyls daher ebenfalls als eine Bestätigung derselben aufgefasst werden.

yerdemefracnmen

stoff-

ular-

en je gelei-

den etzen, e um weier lient,

acht, stoffstoffjeder

gend nung ation der),

chen

von jetzt, weil arreisser

fracachDas Refractionsmaass, die Grösse der Stere, des Propargyläthyläthers stimmt wieder überein mit demjenigen des Alkohols von gleichem Wasserstoffgehalt, denn es ist:

nin

ab,

Be

ste

3.

18

R

h

h

1

$$\begin{array}{l} \text{Mr. Propargyläthyläther} = C_5{}^8H_8{}^8O_1{}^1 = 39{,}50 \text{ Br. } 17 \times 2{,}32. \\ \text{., Propylalkohol} = C_3{}^8H_8{}^8O_1{}^1 = 27{,}72 \text{ i. M. } 12 \times 2{,}33. \end{array}$$

Ebenso stimmt das Refractionsmaass des Propargylacetats mit demjenigen der Propionsäure von gleichem Wasserstoffgehalt:

$$5. \begin{cases} \text{Mr. Propargylacetat} = C_5\,^8H_8\,^6O_3\,^3 = 39,71 \text{ Br.} = 17 \times 2,34. \\ \text{, Propionsäure} = C_3\,^8H_8\,^6O_2\,^3 = 28,01 \text{ L.} = 12 \times 2,33. \end{cases}$$

Durch die Thatsache, dass das Refractionsmaass der Propargylverbindungen nahe auf dasjenige von Verbindungen mit gleichem Wasserstoffgehalt erniedrigt wird, haben sie allerdings eine Eigenschaft mit den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe gemein, während im übrigen ihre Refractionsconstitution mit derjenigen der aromatischen Reihe übereinstimmt.

#### IV. Regelmässigkeiten des Refractionsmaasses.

§ 46. Es lassen sich noch einige Regelmässigkeiten feststellen, welche sich auf die Veränderlichkeit des Refractionsmaasses oder der Grösse der Stere beziehen.

Stellen wir die isomeren Säuren und Ester zusammen, so ergibt sich:

Man sieht, das Refractionsmaass der Paare 2, 3 und 4 stimmt überein; für die niederen und höheren Paare aber ist das Refractionsmaass der Ester das grössere; dasselbe Pro-

,32. ,33. rgylchem

Proingen
isie
rbinihre

chen

es. eiten frac-

men,

9. 7. 6. 0.

1. 1. 2. 5.

aber

nimmt sogar bei den Estern vom ersten zum zweiten Paar ab, während das der Säuren regelmässig wächst.

§ 47. Vergleicht man die isomeren Ester selbst in Bezug auf das Wachsen des Alkohols oder der Säure, so stellt sich ebenfalls eine Regel heraus. Man hat die vergleichbaren Paare:

Während das Refractionsmaass bei Nr. 2 übereinstimmt, ist das Maass kleiner bei höherem Alkoholgehalt in den vorausgehenden, grösser in den nachfolgenden Paaren. Das Refractionsmaass wächst also mit dem Atomgewicht rascher bei höherem Alkoholgehalt, als bei höherem Säuregehalt, ist anfangs niedriger, wird dann gleich und später höher.

§ 48. Vergleicht man die Säuren und Alkohole, so hat man:

Hieraus ergibt sich, dass das Refractionsmaass der Alkohole anfangs niedriger ist, als das der Säuren, aber rascher wächst und vom dritten Paar ab mit dem der Säuren übereinstimmt.

§ 49. Vergleicht man die Aldehyde mit den Säuren, so ergibt sich:

nik We

len

33 × At

gel

ra

K

bi

Pa

K

M

lie

di

de

81

Si N

d

b

2

1.	Mr.	Essigsäure Aethylaldehyd				20,69						
			2	C23H44O13	=	18,18	Lia	=	8	×	2,27.	
0	Mr.	Propionsäure Propylaldehyd	=	C33H66O33	=	28,01	L.	=	12	×	2,33.	
4.	1 ,,	Propylaldehyd	=	C3 3H6 6O1 3	=	25,42	Br.	=	11	×	2,31.	
0	Mr.	Buttersäure Butylaldehyd	=	C4H8O23	=	35,52	i. M.	=	15	×	2,37.	
3.	1 "	Butylaldehyd	=	C44H8O12	=	32,93	Br.	=	14	×	2,35.	
	Mr.	Isovaleriansäure Isovaleraldehyd	=	C5 5H10 10O2 3	=	43,16	L.	=	18	×	2,40.	
4.	1 ,,	Isovaleraldehyd	=	C5 H10 10O12	=	40,66	L.	=	17	×	2,39.	
-	Mr.	Oenanthsäure Oenanthol	=	C7H1414O3	=	58,19	L.	=	24	×	2,42.	
0.	1 "	Oenanthol	=	C, 7H14 14O1 2	=	55,59	Br.	=	23	×	2,42.	

Das Refractionsmaass der Aldehyde ist also anfangs kleiner als das der Säuren, wächst aber rascher und wird dem der Säuren in den höheren Gliedern endlich gleich.

§ 50. Es liessen sich noch eine Reihe ähnlicher Beziehungen aufstellen, worauf ich hier verzichte. Die erwähnten Thatsachen genügen, um klar darzulegen, dass es vorerst nicht möglich ist, eine allgemeine Regel über die Zunahme des Refractionsmaasses mit dem Atomgewicht aufzustellen, und dass wir noch lange nicht so weit sind, eine genaue Vorausberechnung der Molecularrefraction einer Verbindung unternehmen zu können. Einstweilen hat man aus den Beobachtungen nur noch zu lernen; aber genähert wird man eine solche Vorausbestimmung ebenso gut ausführen können, als mit den bisher angenommenen Werthen für die Elementaratome.

#### V. Beispiele praktischer Anwendung der mitgetheilten Gesetze.

§ 51. Viel wichtiger ist die Thatsache, dass die entwickelten Gesetze geeignet sind, in vielen Fällen über die chemische Natur der Substanzen, namentlich darüber, ob ihr Sauerstoff einwerthig oder zweiwerthig an Kohlenstoff gebunden ist, ob sie mehrwerthig verbundene Kohlenstoffatome haben, ob sie den Benzolkern enthalten u. s. w., bündigen Aufschluss zu geben.

Ich will die Sache hier durch einige Beispiele erläutern.

§ 52. Für den Menthacampher =  $C_{10}H_{20}O$  hat Kannonikow die Molecularrefraction = 77,6 beobachtet; dieser Werth entspricht 32 Steren; denn 77,6 =  $32 \times 2,43$ .

0.

7.

3. 1.

5.

0.

9.

2.

ngs

und

llich

Be-

ihn-

erst

hme

llen,

aue

ung

eob-

eine-

als.

tar-

ent-

die

ihr

ge-

me

gen

ern.

Man kann in demselben nicht ein doppelt verbundenes Kohlenstoffpaar annehmen, denn dann ergäbe sich aus der Formel  $C_{10}^{12}H_{10}^{19}(O_1^{1}H_1^{1})$  mindestens ein Gehalt von 33 Steren. Aber 33 Steren kann man nicht annehmen, denn es wäre 77,6 = 33  $\times$  2,35, und ein so niedriger Werth der Stere ist mit so hohem Atomgewicht unvereinbar. Der Menthacampher ist daher:

1. Menthacampher =  $C_{10}^{10}H_{20}^{20}O_1^{2} = 77,6$  Kannonikow = 32  $\times$  2,43.

Er ist eine gesättigte Verbindung, welche zweiwerthig gebundenen Sauerstoff enthält und sich als ein Keton charakterisirt.

§ 53. Für Terpen, Carven und Thymen =  $C_{10}H_{16}$  hat Kannonikow l. c. die Molecularrefraction bestimmt = 71,4 bis 71,9. Diese Werthe entsprechen 30 Steren, und zwei Paar infolge mehrfacher Verkettung als  $C_2$  enthaltenen Kohlenstoffatomen, als:

Mr. Terpen, Carven u. Thymen =  $C_{10}^{14}H_{10}^{16} = 71,4$  bis 71,9 Kannonikow =  $30 \times 2,38$  bis  $30 \times 2,40$ .

Es wären ausserdem nur noch 28 oder 32 Steren möglich, wenn ein Paar Kohlenstoffatome weniger oder mehr durch mehrfache Verkettung mit der Mr. C<sub>2</sub><sup>4</sup> darin vorhanden wären. Die eine Annahme würde eine viel zu hohe, die andere eine viel zu niedriger Stere ergeben.

Diese Substanzen können also nur zwei Paar Kohlenstoffatome enthalten, welche durch mehrfache Verkettung die Mr. C<sub>2</sub><sup>4</sup> haben. Ihre Stere stimmt sehr gut überein mit der des Diallylpropylcarbinols, mit zwei Kohlenstoffdoppelbindungen und ähnlich hohem Atomgewicht. Man hat:

2.  $\begin{cases} \text{Mr. Terpen, Carven, Thymen} = C_{10}^{14} H_{16}^{16} = 71,4 \text{ bis } 71,9 \text{ Kannon.} \\ = 30 \times 2,38 \text{ bis } 30 \times 2,40. \\ \text{,, Diallylpropylearbinol} = C_{10}^{14} H_{16}^{18} O_{1}^{-1} = 78,74 \text{ Kannonikow} = 33 \times 2,39. \end{cases}$ 

Aber die Art der mehrfachen Bindung der Kohlenstoffatome ist bei den Terpenen jedenfalls eine ganz andere, als bei den Diallylverbindungen; denn bei letzteren macht die Doppelbindung zweier Atompaare von Kohlenstoff vier Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XV.

nä

de

au

zu

ic

fö

n

de

ti

k

b

n

Wasserstoffatome entbehrlich; bei den Terpenen werden durch den Gehalt von vier Kohlenstoffatomen mit der Mr. C<sub>1</sub><sup>2</sup> nicht vier, sondern sechs Wasserstoffatome entbehrlich.

§ 54. Wenn das Carvol =  $C_{10}H_{14}O$ , für welche Kannonikow die Mr. 74,8 bestimmt hat, den Benzolkern enthält, so muss es Einer der Constitutionen:  $C_6^{12}H_6^{5}\cdot O_1^{1}\cdot C_4^{4}H_9^{6}$  oder  $C_6^{12}H_6^{5}\cdot C_4^{4}H_8^{8}\cdot O_1^{1}H_1^{1}$  entsprechen und in beiden Fällen 31 Steren enthalten. Aber 74,8 = 31 × 2,41 gibt eine sehr gut entsprechende Stere. Man könnte nicht  $O_1^{2}$  und die Formel  $C_{10}^{16}H_{14}^{14}O_1^{2}=74,8=32\times2,34$  annehmen, denn die Stere 2,34 wäre viel zu niedrig für eine aromatische Substanz von so hohem Atomgewicht. Wollte man nur zwei doppelt verkettete Kohlenstoffpaare darin annehmen, so erhielte man höchstens  $C_{10}^{14}H_{14}^{14}O_1^{2}$ , und es enthielte zwei Atome Wasserstoff zu wenig zur Sättigung, was nicht angeht.

Das Carvol ist also nach dem Obigen als ein aromatisches Carbinol oder als ein aromatischer Aether durch seine Molecularrefraction charakterisirt; und man hat:

3. Mr. Carvol =  $C_{10}^{16}H_{14}^{14}O_{1}^{1} = 74.8$  Kannonikow =  $31 \times 2.41$ .

Diese Beispiele mögen vorerst genügen, um deutlich zu machen, wie sehr die Molecularrefraction geeignet ist, nach Maassgabe der gewonnenen Gesetze über die den chemischen Verbindungen zukommenden Constitutionsverhältnisse erwünschte Aufschlüsse zu geben.

# Schlussbemerkung.

§ 55. Meine Untersuchungen über die Molecularrefraction von Verbindungen, welche ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auch noch andere Elemente enthalten, muss ich späteren Mittheilungen vorbehalten.

Wendet man die nämliche Untersuchungsmethode, wie ich sie für die Molecularrefraction des Strahles A von unendlicher Wellenlänge im Vorstehenden durchgeführt habe, in ganz gleicher Weise auf die einzelnen wirklich beobachteten Strahlen, z. B. auf den rothen Strahl  $\mu\alpha$  oder den grünen Strahl  $\mu\beta$  des Wasserstoffs an, so gelangt man für diese einzelnen Strahlen Schritt für Schritt ganz zu den

erden

r. C, 2

120 17

anno-

thält,

4H,0

ällen

sehr

die

n die

Sub-

zwei

o er-

oma-

seine

1.

h zu

nach

emi-

ons-

frac-

88er-

lten,

wie unnabe,

ach-

den

für

den

nämlichen Resultaten, wie für den Strahl A. Nur die Grösse der Refractionssteren ändert sich gesetzmässig mit der grösseren Brechbarkeit der Strahlen, nicht ihre Anzahl. Es stellen sich dabei sehr bestimmte Thatsachen in Bezug auf die Dispersion heraus, worauf ich an anderer Stelle zurückkommen werde.

Zum Schlusse will ich nur noch auf die folgenreiche Thatsache aufmerksam machen, dass das Sterengesetz, wie ich es aus den Beziehungen der Molecularvolumina gasförmiger, flüssiger nnd fester Körper abgeleitet habe, sich nun auch bei einer ganz anderen physischen Eigenschaft, der Molecularrefraction, vollkommen bewährt.

## X. Veber die Bewegungsgleichungen von Lagrange; von B. Weinstein.

Bei einer theoretischen Untersuchung über die elastische Nachwirkung, die ich aus Mangel an geeigneten experimentellen Daten zu ihrer Verification noch nicht veröffentlichen kann, bin ich einerseits auf eine Erweiterung des Geltungsbereichs der Bewegungsgleichungen von Lagrange gekommen und habe andererseits zwei neue Formen für dieselben gefunden, deren Mittheilung mir nicht uninteressant zu sein scheint.

Es seien  $q_1, q_2, \ldots q_m$  allgemeine Coordinaten eines Punktsystemes;  $q_1', q_2', \ldots q_m'$  die Derivirten derselben nach der Zeit t, also die Geschwindigkeiten, dann hat die kinetische Energie in der gewöhnlichen Schreibweise die Form:

$$T = Q_{11}q_1'q_1' + Q_{12}q_1'q_2' + \dots + Q_{mm}q_m'q_m', \quad \text{oder:}$$

$$2T = q_1' \sum_{k} Q_{1k} q_k' + q_2' \sum_{k} Q_{2k} q_k' + \dots + q_m' \sum_{k} Q_{mk} q_k',$$

in der die Q allein Functionen der Coordinaten sind. Setzt man für die von den englischen Physikern<sup>1</sup>) als Bewegungsmomente bezeichneten linearen Functionen der Geschwindigkeiten, nämlich für:

<sup>1)</sup> Maxwell, Electr. and magnet. 2. p. 193.

$$\sum_{k}Q_{1k}q_{k}',\ldots\sum_{k}Q_{mk}q_{k}' \text{ die Symbole } p_{1},\ p_{2},\ldots p_{m},$$

här Fu der

de

G

(I

and 
$$T = \frac{1}{2} \{ p_1 q_1' + p_2 q_2' + \cdots + p_m q_m' \}$$
, we have

und in dieser Form wieder kann man die Geschwindigkeiten durch lineare Functionen der Bewegungsmomente ausdrücken, sodass auch:

$$T = P_{11}p_1p_1 + P_{12}p_1p_2 + \cdots + P_{mm}p_mp_m$$

wird, wo die P nur von den Coordinaten abhängen können.

Man hat also für die kinetische Energie drei Darstellungsweisen, je nachdem man sie als Function der Coordinaten und Geschwindigkeiten oder der Geschwindigkeiten und Bewegungsmomente oder endlich der Bewegungsmomente und Coordinaten betrachtet. Der besseren Unterscheidung wegen sollen sie durch  $T_{qq}$ ,  $T_{q,p}$ ,  $T_{p,q}$  bezeichnet werden. Die Lagrange'schen Bewegungsgleichungen eines Punktsystems, wie sie von ihrem Erfinder selbst aufgestellt sind, enthalten die kinetische Energie in der ersten Form; in der ihnen von Hamilton gegebenen Darstellung!) neben dieser auch noch die in der dritten Form. Die folgende Untersuchung soll für jene Gleichungen noch eine andere Darstellungsweise kennen lehren, in der die kinetische Energie in ihrer zweiten Form mit der in ihrer ersten, resp. dritten vertreten ist.

Der grösseren Allgemeinheit wegen mögen die  $q_1, q_2, \ldots q_m$  irgend welche Grössen sein, z. B. Componenten von Flüssigkeitsmengen, und ebenso mögen die  $T_{qq'}, T_{q'p}, T_{pq}$  drei ihrer Form nach zwar verschiedene, nach ihren numerischen Werthen aber stets identische, sonst allgemeine Functionen der Grössen:  $q_1, q_2 \ldots q_m, q_1', q_2' \ldots q_m'$ , resp.  $q_1', q_2', \ldots q_m', p_1, p_2, \ldots p_m$ , resp.  $p_1, p_2, \ldots p_m, q_1, q_2, \ldots q_m$  sein, sodass also, wenn n und n' irgend welche Zahlen sind:

(I) 
$$n T_{pq} + n' T_{qq'} - (n + n') T_{qp} = 0$$
 ist.

Selbstverständlich muss eines der drei Systeme der q, q' und p von den beiden anderen abhängen, aber die Art dieser Ab-

<sup>1)</sup> Thomson u. Tait, Theoret. Phys., deutsche Ausg. von Wertheim. Th. 1. p. 283.

hängigkeit soll ebenso eine jede weitere Bedingung, der die Functionen T zu unterwerfen sind, erst da eingeführt werden, wo sie unumgänglich nöthig ist.

Bildet man die vollständige Variation der linken Seite der Gleichung (I), so resultirt:

der Gleichung (1), so resultit:
$$0 = \sum_{k} \left\{ n \left[ \frac{\partial T_{p\,q}}{\partial p_{k}} \, \delta p_{k} + \frac{\partial T_{p\,q}}{\partial q_{k}} \, \delta q_{k} \right] + n \left[ \frac{\partial T_{q\,q'}}{\partial q_{k}} \, \delta q + \frac{\partial T_{q\,q'}}{\partial q'_{k}} \, \delta q_{k'} \right] - \overline{n+n'} \left[ \frac{\partial T_{q\,p}}{\partial q'_{k}} \, \delta q_{k'} + \frac{\partial T_{q\,p}}{\partial p_{k}} \, \delta p_{k} \right] \right\}.$$

Gibt man der Gleichung die Form:

$$(II) \begin{cases} 0 = \sum_{k} \left[ \frac{n+n'}{2} \frac{\partial T_{pq}}{\partial p_{k}} - \overline{n+n'} \frac{\partial T_{q'p}}{\partial p_{k}} + \frac{n-n'}{2} \frac{\partial T_{pq}}{\partial p_{k}} \right] \delta p_{k} \\ + \left[ \frac{n+n'}{2} \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q'_{k}} - \overline{n+n'} \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q'_{k}} + \frac{n-n'}{2} \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q'_{k}} \right] \delta q_{k} \end{cases} \\ + \left[ n \frac{\partial T_{pq}}{\partial q_{k}} + n' \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_{k}} \right] \delta q_{k} \end{cases},$$

und setzt die beliebigen Zahlen a und a einander gleich,

so folgt: 
$$(III) \begin{cases} 0 = \sum_{k} \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial T_{pq}}{\partial p_{k}} - \frac{\partial T_{q'p}}{\partial p_{k}} \right] \delta p_{k} + \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q'_{k}} - \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q'_{k}} \right] \delta q_{k'} + \left[ \frac{1}{2} \frac{\partial T_{pq}}{\partial q_{k}} + \frac{1}{2} \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_{k}} \right] \delta q_{k} \right\}.$$

Bisher waren die Functionen T nach ihrer Form noch keiner weiteren Bedingung unterworfen, es soll nunmehr die Voraussetzung gemacht werden, dass der Factor der Variation  $\delta p$  in der letzten Gleichung für jedes k verschwindet, und dass ferner die p durch die q und q' mitbestimmt sind. Unsere Gleichung wird dann:

(III') 
$$0 = \sum_{k} \left\{ \left[ \frac{1}{4} \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q'_{k}} - \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q'_{k}} \right] \delta q_{k'} + \left[ \frac{1}{4} \frac{\partial T_{pq}}{\partial q_{k}} + \frac{1}{4} \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_{k}} \delta q_{k} \right] \right\}.$$

Nun sind die q' die Derivirten der q nach der Zeit t, ihre Variationen sind also schon gegeben, wenn die der q bekannt sind. Bezeichnen wir aber die Anfangswerthe der q' durch  $a_1'$ ,  $a_2' \dots a_m'$  die der q durch  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\dots$   $a_m$ , dann werden wir haben:

eiten cken.

nnen. rstelordieiten smo-

nterchnet eines stellt orm;

ing 1) Die noch a kihrer

.. 9m ssighrer Verder  $p_1$ ,

enn

ad p Ab-

eim.

$$\begin{aligned} q_k &= f_k(t, \ a_1, a_2, \dots a_m, \ a_1', \ a_2', \dots a_m') \text{ und:} \\ q_k' &= q_k(t, \ a_1', \ a_2', \ a_3' \dots a_m') \text{ also:} \\ \delta q_k &= \frac{\partial f_k}{\partial t} \delta t + \sum_i \frac{\partial f_k}{\partial a_i} \delta a_i + \sum_i \frac{\partial f_k}{\partial a_i'} \delta a_i' \text{ und:} \\ \delta q_k' &= \frac{\partial q_k}{\partial t} \delta t + \sum_i \frac{\partial q_k}{\partial a_i'} \delta a_i'. \end{aligned}$$

80

Es können aber die a und a' und ebenso die  $\delta a$  und  $\delta a$  als Variationen von ganz beliebigen Anfangswerthen auch ganz unabhängig von einander genommen werden, und hieraus folgt, dass in der Gleichung unter (III') jeder der Factoren von  $\delta q_k'$  und  $\delta q_k$  für alle k für sich verschwinden muss. Die Gleichung (III) zerfällt also in die drei Gleichungen:

$$(1) \ \ \frac{1}{2} \frac{\partial T_{pq}}{\partial p_k} = \frac{\partial T_{q'p}}{\partial p_k}, \qquad (2) \ \ \frac{1}{2} \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_k'} = \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q_k'}, \qquad (3) \ \ \frac{\partial T_{pq}}{\partial q_k} = -\frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_k},$$

von denen die erste die von uns gemachte Annahme ausdrückt.

Benutzt man diese drei Gleichungen zur Umgestaltung der Variationsgleichung unter (II), so nimmt dieselbe die folgenden vier Formen an:

$$(\alpha) \qquad \sum_{k} \left\{ \frac{\partial T_{q'p}}{\partial p_{k}} \ \delta p_{k} - \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q_{k'}} \ \delta q_{k'} + \frac{\partial T_{pq}}{\partial q_{k}} \ \delta q_{k} \right\} = 0,$$

$$\langle \beta \rangle \qquad \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{\partial T_{q'p}}{\partial p_{\mathbf{k}}} \, \delta p_{\mathbf{k}} - \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q_{\mathbf{k}'}} \delta q_{\mathbf{k}'} - \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_{\mathbf{k}}} \delta q_{\mathbf{k}} \right\} = 0,$$

$$(\gamma) \qquad \sum_{k} \left\{ \frac{1}{4} \frac{\partial \mathcal{I}_{p\,q}}{\partial p_{k}} \delta p_{k} - \frac{\partial \mathcal{I}_{q'p}}{\partial p_{h'}} \delta q'_{k} - \frac{\partial \mathcal{I}_{qq'}}{\partial q_{k}} \delta q_{k} \right\} = 0,$$

$$(\delta) \qquad \sum_{k} \left| \frac{\partial T_{q'p}}{\partial p_k} \partial p_k - \frac{1}{2} \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_{k'}} \delta q_{k'} + \frac{\partial T_{pq}}{\partial q_k} \delta q_{k'} \right| = 0,$$

in denen die drei Gleichungen unter (1-3) mit enthalten sind.

Für keine der Functionen T ist bisher eine bestimmte Form angenommen worden, setzt man aber für eine derselben eine solche fest, so ist sofort die der beiden anderen mitbestimmt und zugleich die Abhängigkeit der p von den q und q' gegeben.

Versteht man z. B. unter p die Bewegungsmomente, unter q die Coordinaten, unter q' die Geschwindigkeiten, und setzt man wie in der Mechanik:

$$T_{q'p} = \frac{1}{4} \sum_{k} p_k q_{k'},$$

so folgt aus den Gleichungen unter (1) und (2):

(1') 
$$\frac{\partial T_{pq}}{\partial p_k} = q_k', \qquad (2') \qquad \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_k'} = p_k,$$

somit einerseits: 
$$T_{q'p} = \frac{1}{2} \sum_{k} p_k \frac{\partial T_{pq}}{\partial p_k}$$

und andererseits: 
$$T_{q'p} = \frac{1}{2} \sum_{k} q_{k}' \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_{k}'},$$

und weil diese Darstellungen identisch sein müssen mit  $T_{pq}$ , resp.  $T_{qq'}$ , so folgt aus dem Euler'schen Satz über homogene Functionen, dass  $T_{pq}$  eine quadratische Function der p,  $T_{qq'}$  eine solche der q' ist. Hieraus wieder ergibt sich:

$$p_k = \sum_i Q_{ki} q_i', \quad q_{k'} = \sum_i P_{ki} p_i,$$

wo die P und Q nur von den Coordinaten q abhängen. Die Gleichung unter (3) setzt dann die Beziehung der Grössen P und Q unter einander fest. 1)

Um nun zu den Lagrange'schen Bewegungsgleichungen zu gelangen, haben wir noch die Annahme zu machen, dass sich stets Functionen  $F_k$  finden lassen, derartig dass:

$$\delta T_{q'p} = \sum_{k} F_k \, \delta q_k$$
 ist.

Ist  $T_{q'p}$  die kinetische Energie, und bezeichnen wir die  $F_k$  als Kräfte, so sagt diese Gleichung die Aequivalenz der Variation der kinetischen Energie mit der Arbeit aus und bildet die Fundamentalhypothese der Dynamik. Auch dann, wenn wir es mit der Bewegung von Agentien, wie etwa Flüssigkeiten, Electricität, Wärme, durch Flächen hindurch zu thun haben, behält jene Gleichung ihren Sinn, die F sind dann sogenannte Flächenkräfte wie Drucke, electromotorische und thermomotorische Kräfte. Es ist nun:

$$\delta T_{q'p} = \sum_{k} \left\{ \frac{\partial T_{q'p}}{\partial \rho_{k}} \delta p_{k} + \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q_{k'}} \delta q_{k'} \right\},$$

also nach der Gleichung unter \( \beta \):

auch

Fac-

muss. gen:  $\frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_k}$ , rückt.

ltung e die

sind. nmte der-

ente, und

den

<sup>1)</sup> Siehe auch Maxwell l. c. p. 192.

$$\delta T_{q'p} = \sum_{k} \left\{ 2 \frac{\partial T_{q'p}}{\partial p_k} \delta p_k - \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_k} \ \delta q_k \right\}.$$

Da nun  $T_{q'p} = \frac{1}{4} \sum_{k} p_k q_k'$  sein soll, und für jede wirklich stattfindende Veränderung  $\delta p_k = (\partial p_k/\partial t) \, \delta t$  und  $\delta q_k = q_k' \, \delta t$  sein muss, so folgt:

$$\delta T_{q'p} = \sum_k F_k \delta q_k = \sum_k \left\{ \frac{\partial p_k}{\partial t} - \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_k} \right\} \delta q_k.$$

Aus der Unabhängigkeit der Variationen  $\delta q_k$  von einander folgt dann:  $F_k = \frac{\partial p_k}{\partial t} - \frac{\partial T_{qq'}}{\partial a_k}.$ 

Benutzt man in ganz derselben Weise auch die anderen Gleichungen unter  $(\alpha)$  bis  $(\delta)$  zur Reduction von  $\delta T_{qp}$  und beachtet die Existenz der beiden Formeln unter (1') und (2'), so ergeben sich die folgenden vier Formen für die Bewegungsgleichungen (sei es, dass sich Punktsysteme verschieben, sei es, dass Agentien durch Flächen hindurch strömen):

$$\begin{split} F_{k} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q'_{k}} \right) - \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_{k}}, & F_{k} &= 2 \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q'_{k}} \right) + \frac{\partial T_{pq}}{\partial q_{k}}, \\ F_{k} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q'_{k}} \right) + \frac{\partial T_{pq}}{\partial q_{k}}, & F_{k} &= 2 \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T_{q'p}}{\partial q'_{k}} \right) - \frac{\partial T_{qq'}}{\partial q_{k}}, \end{split}$$

Die beiden ersten Gleichungen geben die Lagrange'sche, bezüglich Hamilton'sche Form der Bewegungsgleichungen, die beiden letzten sind, soviel ich weiss, hier zum ersten mal aufgestellt.

Es hat sich neuerdings das Bestreben geltend gemacht, mit Hülfe der Lagrange'schen Gleichungen in die Gebiete der Physik einzudringen, die anscheinend abseits der Dynamik liegen, und es ist nicht daran zu zweifeln — wie die bewunderungswürdigen Arbeiten Maxwell's zeigen —, dass sie wegen der Allgemeinheit der Bedeutung, welche die in ihnen vertretenen Grössen haben, auch ganz vorzüglich dazu geeignet sind. So lassen sich aus denselben mit grosser Eleganz die Gleichungen der Wärmebewegung ableiten. Doch komme ich bei einer anderen Gelegenheit darauf zurück.

Berlin, den 7. Januar 1882. gondeiele veh denn oals

rklich gi dt

ander

deren und d (2'), Bewe-

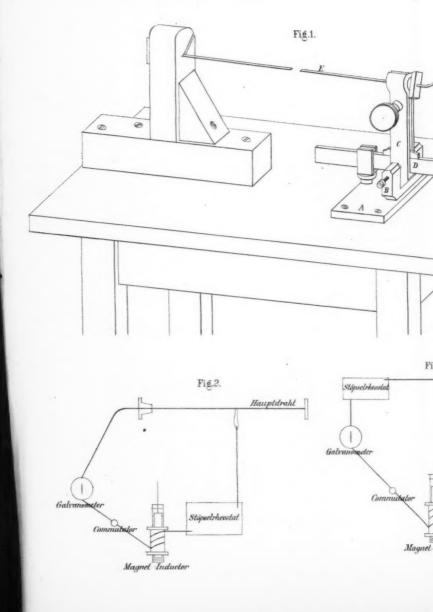
chienen):

q Na

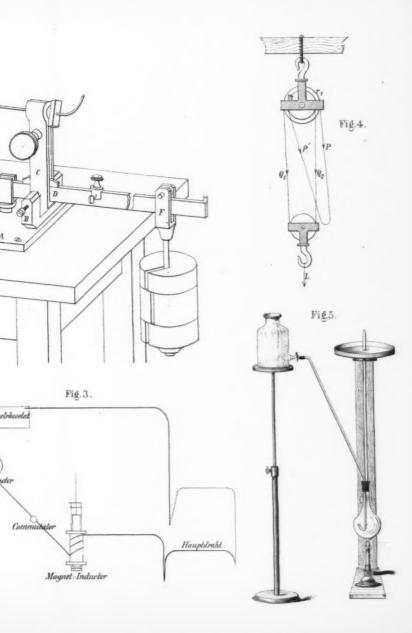
sche,
agen,
esten

die dass e in

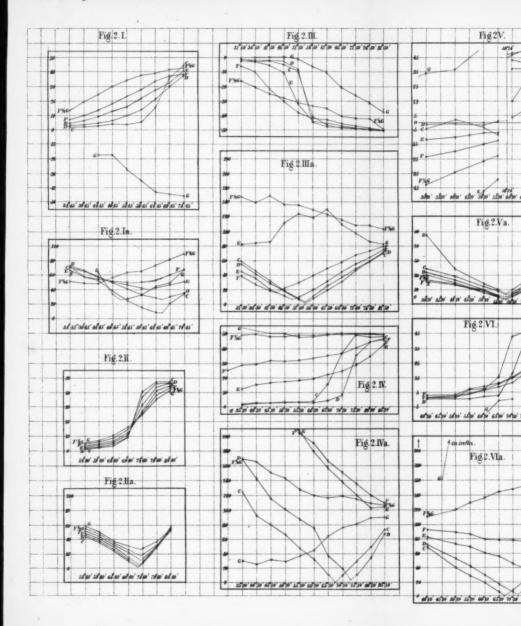
lazu sser ten. ück.



Haga Fig.1-3. Bohn Fig 4. G.V



hn Fig 4. G.Wiedemann Fig.5.



Schenck Fig.1-2. Chee

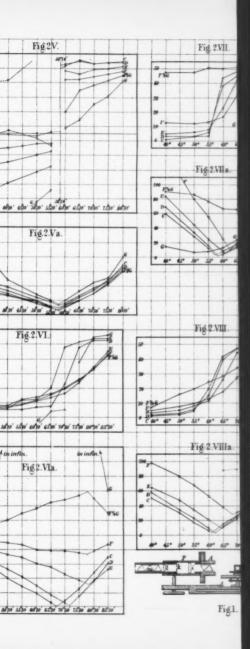
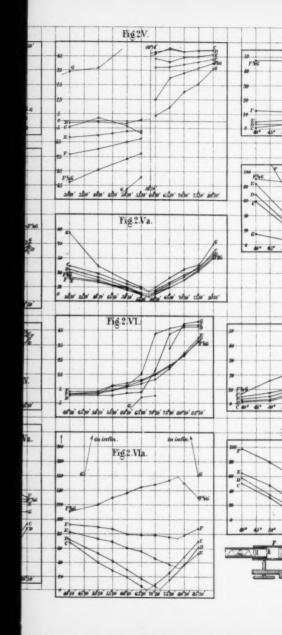
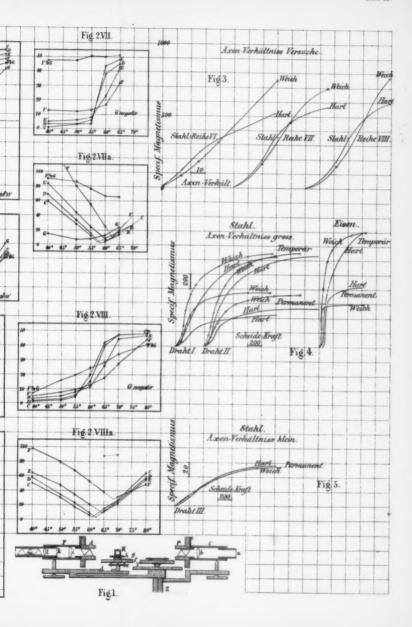
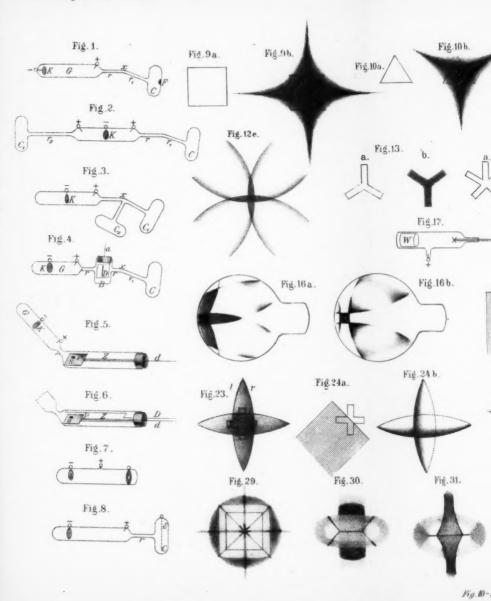


Fig.1-2. Cheesman Fig.3-5.



Schenck Fig.1-2. Cheesman Fig.3-5.





Golds

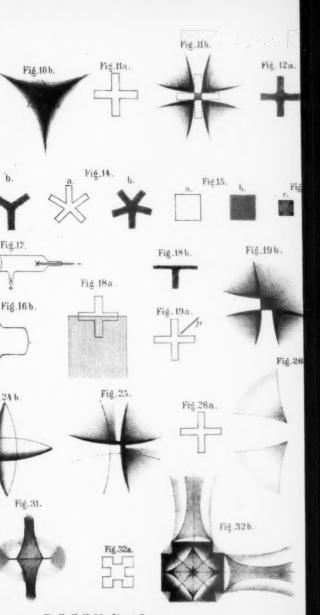
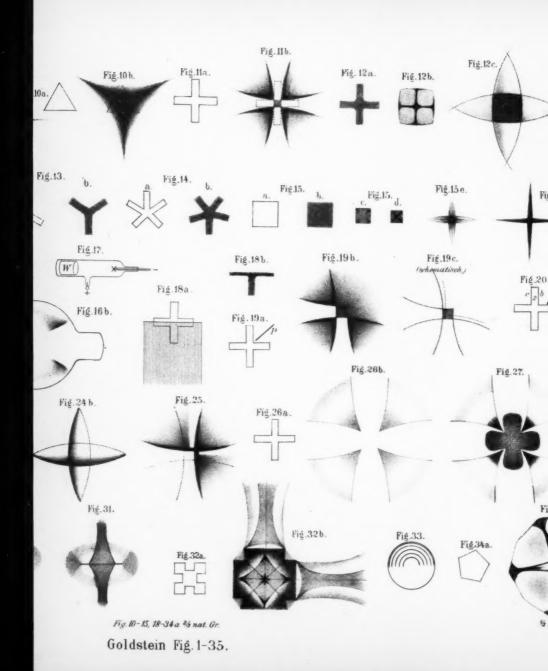
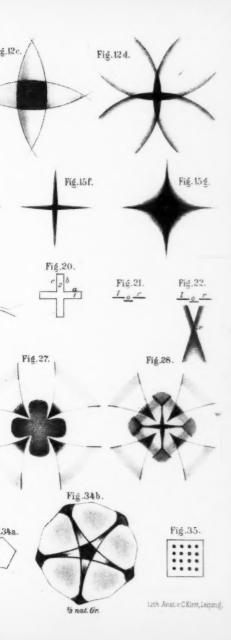
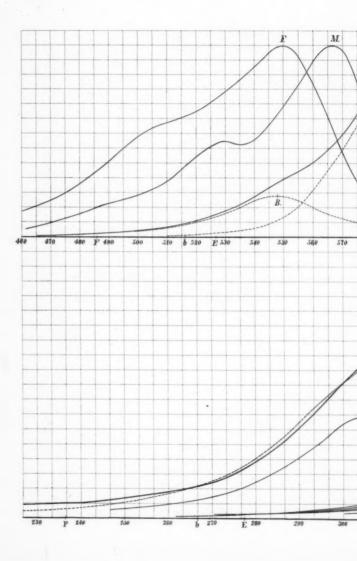
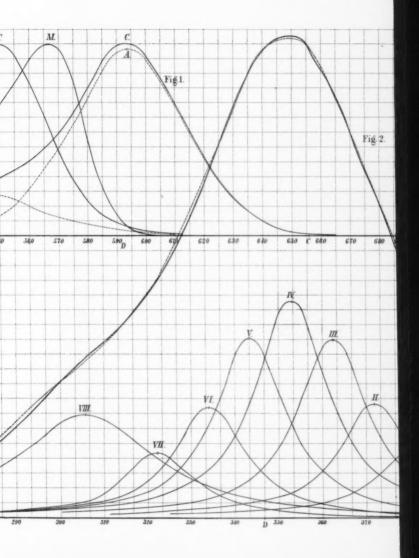


Fig. 10-15, 18-34 a 26 nat. Gr. Goldstein Fig. 1-35.

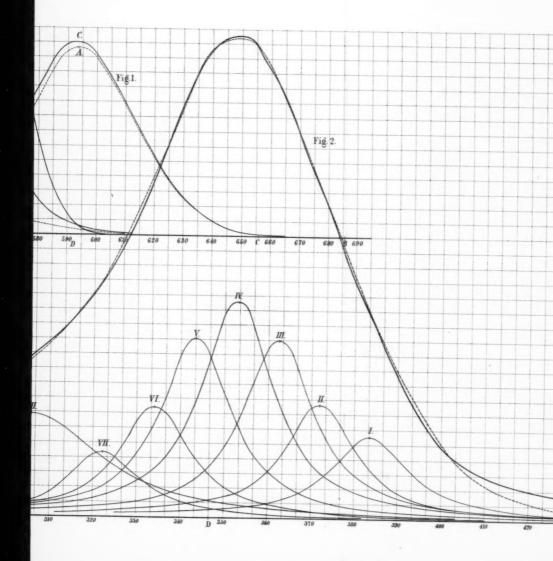




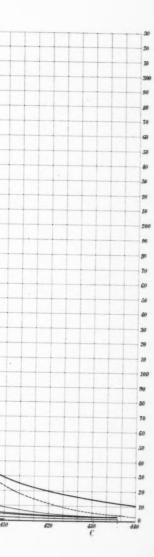


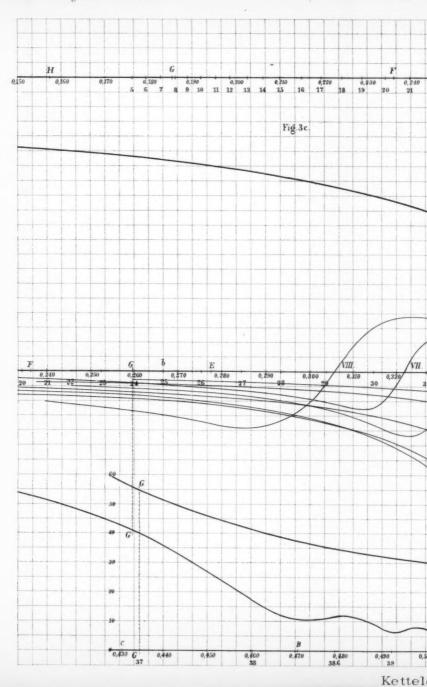


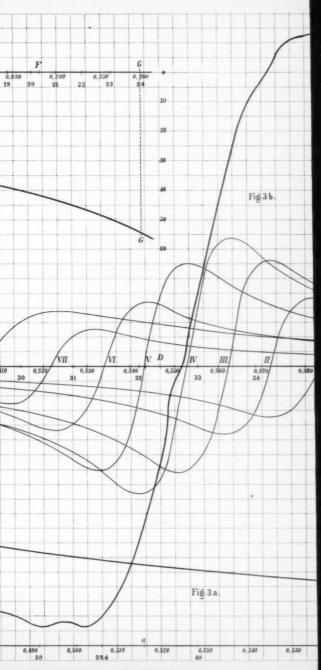
Ketteler und Pulfrich.



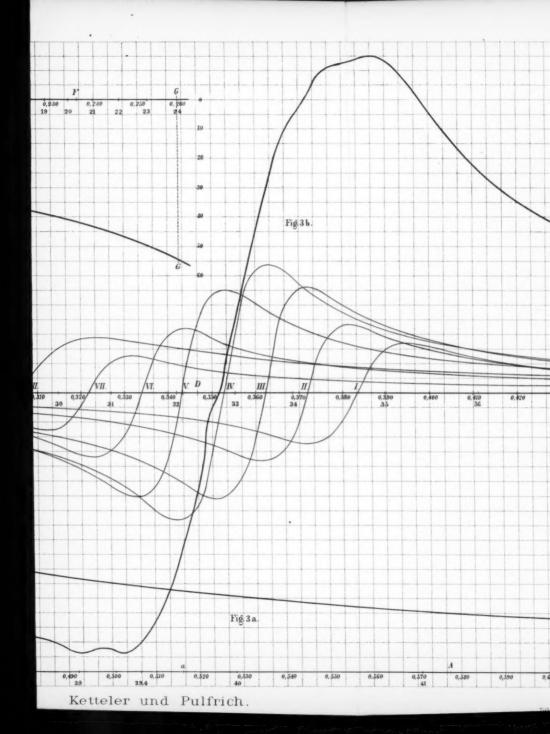
Ketteler und Pulfrich.

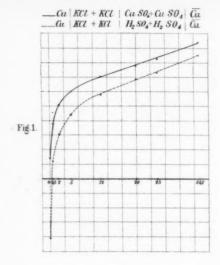






Ketteler und Pulfrich.





Are der milltæren spezifischen Energieen:u-M

Fig.3 a



Fig.b

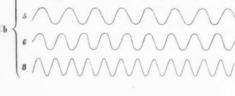


Fig. c



Fig.d {

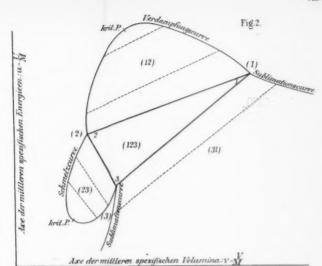
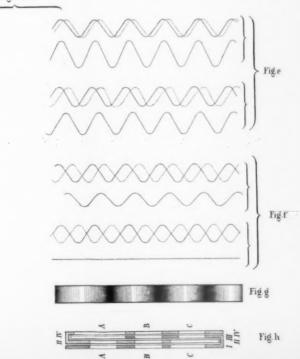
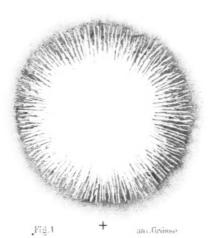


Fig.3 a-h.





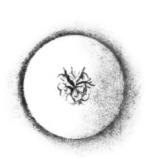


Fig. 2. nat. Grösse.

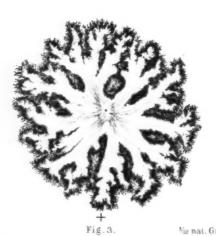
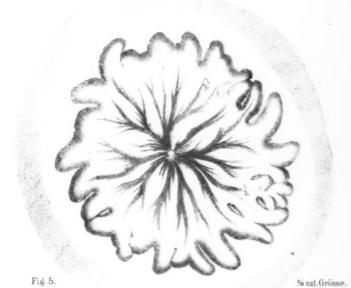






Fig. 4.



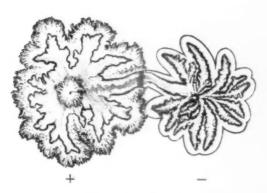
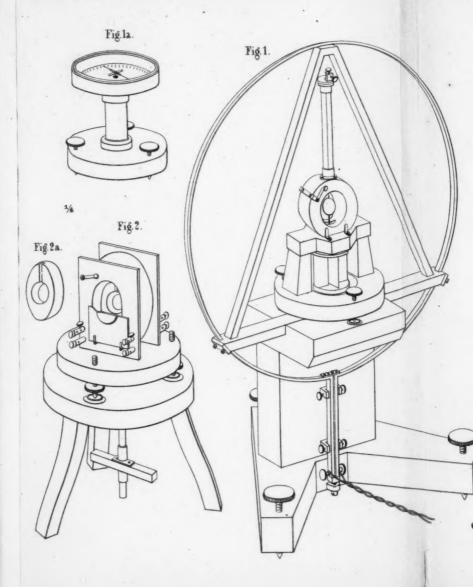
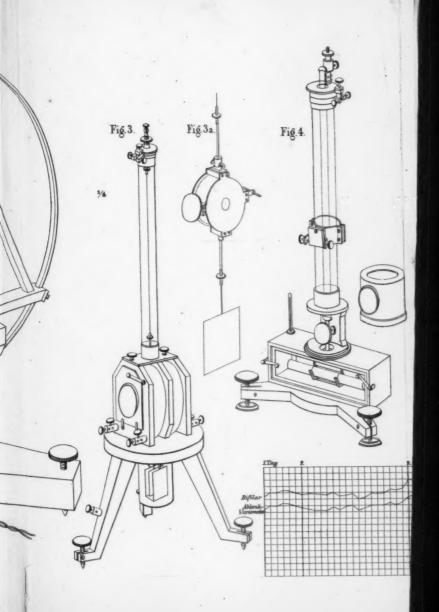
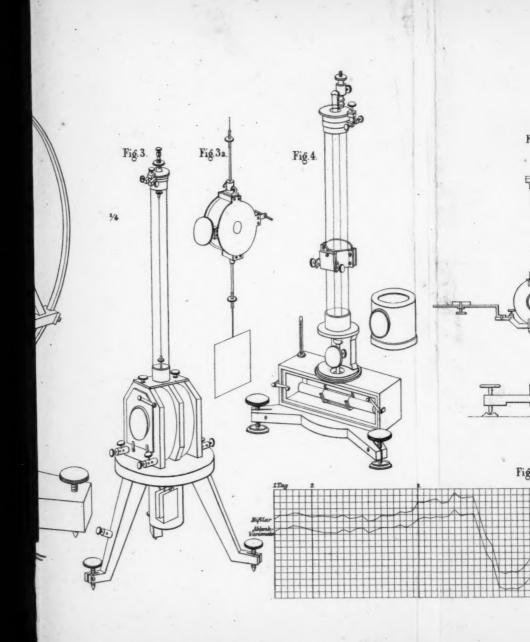


Fig.6. Vis nat. Grösse.





F.Kohlrausch.



F.Kohlrausch.

